

**Dissertation zur Erlangung des akademischen
Degrees
Dr. rer. nat.
im Fach Technische Chemie**

**Oberflächenstrukturierung und Reibungseigenschaften von
Polyamidimid-Polydimethylsiloxan-Copolymeren
und
Polydimethylsiloxan-Mikrogelen in
Polyamidimid Beschichtungen**

Jörg Ressel

Geboren am 05.06.1983 in Gütersloh



Universität Paderborn
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Polymere Materialien und Prozesse
Coating Materials and Polymers

1. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

2. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Klaus Huber

Für meine Freunde und Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Polymere Materialien und Prozesse der Universität Paderborn im Arbeitskreis für Coating Materials and Polymers (CMP) im Zeitraum von Oktober 2009 bis September 2012. Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit nutzen mich bei allen zu bedanken, die mich während meiner Studium- und Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Bremser als Betreuer und Initiator dieser Arbeit für das stete Interesse, die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft. Herrn Professor Huber gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Der Europäischen Union und dem Fond für Regionale Entwicklung danke ich für die Finanzierung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Rahmen des EFFRE Programms.

Herrn Hans Peter Reicher und der Schowering und Hasse Elektrodraht GmbH für die Kooperation im Rahmen des Projektes „Self-Lubricating Nanostructured Wire Coatings“.

Allen Mitarbeitern und Zugehörigen des Fachbereiches CMP danke ich für die angenehme kreative Atmosphäre, die Kollegialität, die stete gegenseitige Hilfsbereitschaft und heitere Stunden am Mittagstisch, in Kaffee-Pausen und außerhalb der Universität.

Herrn Ulrich Poth gilt ebenfalls mein besonderer Dank für viele aufschlussreiche und interessante Diskussionen und die Mithilfe bei den erfolgten Patentanmeldungen.

Weiterhin möchte ich dankend die Mitarbeit von Maria Busse, Stephanie Gerold, Oezlem Eryrück und Patricia Tilly-Böhmer erwähnen, die tatkräftig zum Gelingen des Projektes „Self-Lubricating Nanostructured Wire Coatings“ beigetragen haben.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, Freunden und Natalie für die anhaltende Unterstützung während meiner Studium- und Promotionszeit.

Abstract

In the present study a scientific approach is presented to experimental and theoretical minimized friction of polyamidimide (PAI) coatings for electrical wire insulation. The automated winding process for the production of magnetic coils requires good slip properties for the copper wire surface sliding against itself and against steel used for coil manufacturing.

The copolymers of polydimethylsiloxane (PDMS) and polyamidimide (PAI) developed in this study enable the formulation of self-lubricating PAI coatings with exceptionally lowered coefficients of friction (CoF). PAI-PDMS block-copolymers based on PDMS segment length > 60 Si-units show good sliding properties exhibiting a $\text{CoF} \leq 0,04$ for the polymer/polymer contact and about 0,1 for the polymer/steel contact. The corresponding coating surface shows a self-patterning of PDMS domains, covering the PAI matrix polymer. PDMS-microphase separations are immobilised through a covalent bond to the polyamidimid.

The one-pot-two-step method for the production of PAI-PDMS copolymers is performed under protective gas atmosphere at ambient pressure. The first step comprises the prereaction of hydroxyl groups or amin groups containing PDMS-prepolymer of defined segment length with an excess of methylendiphenylisocyanate (MDI). The second step comprises the addition of trimellitic-acidanhydrid (TMA) and polymerisation to give the resulting PAI polymer.

The use of the developed PAI-PDMS copolymers in PAI coatings results in specific self-structuring surfaces. The structuring of the PAI matrix with PDMS-microphase separations is depending on the copolymer structure, PDMS segment length and PDMS content in the PAI-PDMS copolymer. Surface patterning arises parallel to the reduction in the friction force for the concerning copolymer coating surface. In scanning force microscopy analysis PDMS-microphase separations show 'liquid' like characteristics and can be described as "tethered liquid" in a first approximation.

End-group modified PAI-PDMS copolymers with PDMS-segment length > 60 show a strong drop in the CoF for polymer/polymer sliding friction. This indicates a change in the friction regime from boundary friction to hydrodynamic or elastohydrodynamic friction. The formation of PDMS-microphase separations increases the lubrication film thickness. The local lubrication film thickness gets higher than the local roughness and thus favours hydrodynamic friction. The covalent coupling of the PDMS rich microphase separations also prevents the 'squeeze out' of the lubricant in surface micro-contacts and further promotes the formation of elastohydrodynamic friction. The friction in the case of polymer/steel contacts is still dominated by boundary layer friction and mixed friction.

Alternatively to the PAI-PDMS copolymers nonaqueous PDMS-micogel dispersions were developed. These may be inserted directly into conventional PAI coating systems. In this

study a simple synthesis for the production of corresponding PDMS-microgel dispersions in n-methyl-pyrrolidone (NMP) is presented. Coating formulations containing appropriate PDMS-microgel dispersions exhibit significantly reduced friction.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt einen umfassenden experimentellen Ansatz zur Minimierung der Oberflächenreibung von Polyamidimid (PAI) basierten Elektroisolierlacken. Der maschinelle Wickelprozess zur Herstellung von Kupferdrahtspulen erfordert einen möglichst niedrigen Reibungswiderstand der Reibungspaarung Drahtoberfläche vs. Drahtoberfläche gegeneinander und der Drahtoberfläche gegenüber Stahl.

Die in dieser Studie entwickelten Copolymeren mit definierter Polydimethylsiloxan (PDMS) Segmentlänge ermöglichen die Formulierung von selbstgleitenden (Self-Lubricating) PAI-Lacken mit außergewöhnlich niedrigen Reibungskoeffizienten. PAI-PDMS-Blockcopolymere mit PDMS-Segmentlängen > 60 Si-Einheiten zeigen in Laborversuchen sehr gute Reibungseigenschaften mit Reibungskoeffizienten $\leq 0,04$ für den Polymer/Polymer Kontakt und ca. 0,1 für die Polymer/Stahl Gleitreibung. Die entsprechenden Beschichtungsüberflächen zeigen eine Strukturierung mit PDMS-reichen phasenseparierten Mikrodomänen mit kovalenter Anbindung zur Polymermatrix.

Die 2 Stufen Eintopf Synthese zur Herstellung von PAI-PDMS Copolymeren wird unter Schutzgas bei Normaldruck durchgeführt. Im ersten Schritt erfolgt die Vorreaktion eines in der Segmentlänge definierten und wahlweise hydroxy- oder aminfunktionellen PDMS-Präpolymeren mit Methylendiisocyanat (MDI) im Überschuss. Im zweiten Schritt erfolgt unter Zugabe von Trimellitsäureanhydrid (TMA) die Umsetzung zum Polyamidimid bzw. dem PAI-PDMS Copolymer.

Die Anwendung der entwickelten PAI-PDMS-Copolymeren in PAI Beschichtungen resultiert in einer spezifischen Strukturierung der Polymeroberflächen mit PDMS Mikrodomänen. Die Strukturierung ist abhängig von der Polymerstruktur, der PDMS-Segmentlänge und dem PDMS-Anteil im Blockcopolymeren. Die Oberflächenstrukturierung entsteht parallel mit der Reibungsreduktion der entsprechenden Copolymer basierten Beschichtungen. In der rasterkraftmikroskopischen Analyse der Beschichtungen zeigen die PDMS Mikrodomänen ein „quasi“ flüssiges Verhalten und können näherungsweise als „gebundene Flüssigkeit“ („tethered liquid“) beschrieben werden.

Für Endgruppen-funktionalisierte PAI-PDMS Copolymeren mit PDMS-Segmentlängen > 60 findet ein starker Abfall des Reibungskoeffizienten für die Polymer/Polymer Gleitreibung statt. Dieses deutet auf eine Änderung des Reibungsregimes von einer Grenzschichtreibung dominierten zu hydrodynamisch oder elastohydrodynamisch dominierten Reibung hin. Die Bildung der PDMS Mikrodomänen an der Beschichtungsüberfläche führt zu einer erhöhten Schmierschichtdicke, die höher ist als die lokale Rauigkeit der PAI Lackoberfläche im Bereich der Mikrophasenseparationen. Dieser Effekt begünstigt zusätzlich die hydrodynamische Reibung. Die kovalente Anbindung der PDMS Mikrodomänen verhindert zudem den „squeeze out“ des Schmiermittels aus dem Mikrokontakt und begünstigt zusätzlich die Ausbildung (elasto)hydrodynamischer Reibung. Die Reibung des Polymer/Stahl Kontaktes wird weiterhin durch Grenzschichtreibung bzw. Mischreibung dominiert.

Alternativ zu den PAI-PDMS Copolymeren wurden nicht wässrige PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen entwickelt. Diese können direkt in konventionelle PAI-Lacksysteme eingebracht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine einfache 1 Stufen Synthese zur Herstellung entsprechender PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen in N-Methylpyrrolidone (NMP) dargestellt. Entsprechende Lackformulierungen zeigen deutlich reduzierte Reibungswiederstände.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Kurzfassung	II
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Reibung und Schmierung fester Körper	3
2.1.1 Frühe Theorien: Reibung nach Bowden	3
2.1.2 Reibung Polymerer Materialien und organischer Beschichtungen	7
2.1.3 Schmierung fester Körper	11
2.1.4 Reibungseigenschaften von „Polymer Brush Surfaces“	14
2.1.5 Oberflächenstrukturierung mittels PDMS-Blockcopolymeren	16
2.2 Polymere und Elektroisolierlacke für die Kupferdrahtbeschichtung	20
2.2.1 Polyamidimid für Elektroisolierlacke	22
2.2.2 Polyesterimid für Elektroisolierlacke	27
2.2.3 Self-Lubricating Polyamidimid Wire Coatings	29
3 Analytische Grundlagen	31
3.1 Rastekraftmikroskopie	32
3.1.1 Rastekraftmikroskopie (Tapping Mode)	33
3.1.2 Rastekraftmikroskopie (Harmonix® Mode)	34
3.1.3 Rastekraftmikroskopie (PeakForce Qnm® Mode)	34
3.1.4 Rastekraftmikroskopie (FastScan® Mode)	35
3.2 Rasterelektronenmikroskopie und Focused Ion Beam	36
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	36
3.2.2 Focused Ion Beam (FIB)	37
3.3.3 Energiedispersiv Röntgenemissions-Spektroskopie (EDX)	37
3.3 Bestimmung des Reibungswiderstandes	38
3.3.1 Linear Tribometer für Flächensubstrate	38
3.3.2 Linear Tribometer für lackierte Kupferdrähte	39
3.4 Gelpermeationschromatographie	39

4	Verwendete Chemikalien und Geräte	40
4.1	Chemikalien	40
4.2	Geräte	41
	Rasterkraftmikroskopie	41
	Rasterelektronenmikroskopie	41
	Infrarotspektroskopie	41
	Differential Scanning Kalorimetrie	41
	Gradientenofen	41
	Kontaktwinkel Bestimmung	41
	Rheologie	41
5	Synthese Endgruppenmodifizierter Polyamidimide	42
5.1	Synthese von PAI-PDMS Copolymeren	45
5.2	Synthese Endgruppen funktionalisierte Polyamidimide	44
5.2.1	Endgruppen-Funktionalisierung mittels Polydimethylsiloxanen	50
5.2.2	Endgruppen-Funktionalisierung mittels perfluorierten Alkylgruppen	51
5.2.3	Endgruppen Funktionalisierung mittels gesättigten/ungesättigten Alkylgruppen	52
5.3	Synthese Seitenketten funktionalisierte Polyamidimide	54
5.3.1	Seitengruppen-Funktionalisierung mittels Polydimethylsiloxanen	54
5.3.2	Seitengruppen-Funktionalisierung mittels gesättigten/ungesättigten Alkylgruppen	55
5.4	Synthese Hauptketten Funktionalisierte Polyamidimide	56
5.4.1	Hauptketten-Funktionalisierung mittels α - ω -bis-funktionellen Polydimethylsiloxanen	56
5.4.2	Hauptketten Funktionalisierung mittels perfluorierten Alkylgruppen	58
5.5	Polyamidimid-Modifikation mit reaktiven PDMS-Copolymeren	59
6	Polyamidimid Beschichtungen mit „Modifizierten“ PAI Copolymeren	61
6.1	Formulierung „modifizierter“ Polyamidimid Lacke	61
6.2	Lackapplikation im Laborversuch als Modelloberfläche	61
6.3	Oberflächencharakterisierung mittels Kontaktwinkel	62
6.4	Ergebnisse: Endgruppen funktionalisierte Polyamidimide Reibungseigenschaften, Kontaktwinkel, REM/EDX und AFM	63
6.5	Ergebnisse: Seitenketten funktionalisierte Polyamidimide Reibungseigenschaften, Kontaktwinkel, REM/EDX und AFM	69
6.6	Ergebnisse: Hauptketten funktionalisierte Polyamidimide Reibungseigenschaften, Kontaktwinkel, REM/EDX und AFM	71
6.7	Ergebnisse: Polyamidimid Modifikation mit reaktiven PDMS-Copolymeren Reibungseigenschaften, Kontaktwinkel, REM/EDX und AFM	74
6.8	Zusammenfassung Ergebnisse: Reibung und Oberflächenstrukturierung	75

7	Untersuchung zur PDMS Oberflächensegregation und Reibungsreduktion	76
7.1	Oberflächenstrukturen und Reibungsreduktion in Abhängigkeit der Polymerstruktur	76
7.2	Normalkraft- und Frequenzabhängiges Erscheinungsbild der PDMS-Mikrophasen Strukturierten PAI-PDSM Copolymer Beschichtungen	82
7.3	Aufbau und Bildungsmechanismus PDMS-Mikrophasen Oberflächenstrukturierter PAI-PDMS Copolymer Lacke	87
7.4	„Lubrication Model“ für PDMS-Mikrophasen strukturierte Oberflächen	94
7.4.1	„Solid Lubrication Modell“	95
7.4.2	„Elastohydrodynamic Lubrication Model“	96
8	Synthese nicht wässriger PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen	98
8.1	Synthese nicht wässriger PDMS Mikrogelpartikel Dispersionen	99
8.2	Ergebnisse: PDMS Mikrogelpartikel Dispersionen in PAI-Lacken	102
9	Applikationstest am Kupferdraht	106
9.1	PAI-Lacke und Kupferdraht Lackierung	107
9.2	PAI-PDMS Copolymer modifizierte PAI-Lacke in der Kupferdraht-Herstellung	107
9.3	PDMS Mikrogelpartikel modifizierte PAI-Lacke in der Kupferdraht-Herstellung	109
10	Zusammenfassung	111

Abkürzungsverzeichnis**Literatur**

1 Einleitung

Reibung und Schmierung polymerer Oberflächen ist von hoher Bedeutung für Anwendungen von Kunststoffbauteilen und lackierten Oberflächen. Reibbelastete Polymeroberflächen finden sich in einer Vielzahl von Anwendungen im Bereich Bremsen, Reifen, Gleit- und Kugellager, in Gelenken, Dichtungen, sowie in Umformprozessen und bei der Materialbearbeitung. Die gezielte Einstellung des Reibungswiderstandes und kontrollierter niedriger Abrieb werden im Allgemeinen durch den Einsatz von Schmierstoffen und Slip Additiven erreicht.

Klassische Reibung führt zur Energiedissipation. Diese erfolgt gegebenenfalls im Schmierstoff sowie in den direkten Kontaktbereichen der Gegenkörper. In diesen Mikrokontakten kommt es zur Ausbildung von Mikroverschweißungen. Die Relativbewegung der Gegenkörper führt zu extremen lokalen Spannungen, die zu Mikrobrüchen und damit letztlich zu Energiedissipation und Verschleiß führen. Dementsprechend sind für die Reibungseigenschaften eines Reibungskontaktes sowohl die Bulkmaterialien, als auch die Schmierstoffe und die ausgebildete Grenzschicht im Kontaktbereich entscheidend.

Ein besonderer Fall der Schmierung und Reibung von Oberflächen stellt Kupferlackdraht dar. Dieser besteht aus elektrisch isoliertem gezogenem Kupferdraht in den typischen Dimensionen von 0,1 bis über 1 mm. Als Isolationsschicht wird eine mehrschichtige Lackierung aus einem in Kresol gelösten thermisch vernetztem Polyesterimid Basecoat, sowie einem N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) gelösten Polyamidimid (PAI) Topcoat aufgetragen. Andere Isolationsmaterialien sind Polyester, Polyurethane und Polyamide sowie Polyimide für Spezialanwendungen. Die Dicke der gesamten Lackschicht ist abhängig von der Dimension des Drahtes typischerweise 10 bis 20 µm dick. Entsprechende Drähte finden eine vielfältige Anwendung in praktisch allen elektrotechnischen Bauteilen. Die Hauptanwendungsgebiete liegen im Transformatorenbau, im Bereich Automobil/Automotive und im elektrischen Apparatebau [44, 45].

Um die Gleitfähigkeit eines Drahtes zu gewährleisten ist der nachträgliche Auftrag eines meist Paraffin basierten Wachses Stand der Technik. Dieses wird in Form einer Lösung in Testbenzin über getränkte Filze inline direkt nach der Lackierung auf den Draht aufgebracht. Die Konzentration der Paraffin Lösung beträgt typischerweise 0,5 bis 2%. Das Lösungsmittel verdunstet dabei in die Umgebungsluft und stellt eine Umweltbelastung dar. Alternative Methoden sind die Fadenparaffinierung, die jedoch zusätzlichen Wartungsaufwand bedarf und für Feinstdrähte nicht geeignet ist. Durch Gleitmittel auf Basis einer Schmelzparaffinierung oder wässrigen Paraffin-Dispersionen werden die benötigten Reibwerte nicht erreicht [45].

Niedrige und möglichst konstante Reibungswiderstände der mit PAI lackierten Kupferdrähte sind entscheidend für die spätere Verarbeitung in vollautomatischen Hochgeschwindigkeits-Wickelmaschinen. Die Wickelgeschwindigkeit und damit die Produktivität werden durch die Reibungseigenschaften der Drähte beschränkt. Zudem ist der zu erzielende Füllfaktor für Kupferdrahtwicklungen wesentlich abhängig vom Reibungswiderstand der Lackoberflächen untereinander, sowie dem Reibungswiderstand der Lackoberfläche gegen die Substratoberfläche der Nuten des Wicklungsträgers. Die Packungsdichte einer Wicklung ist wiederum entscheidend für die Effizienz des Magnetfeldes im Betrieb und die Energieeffizienz des elektrischen Bauteils (z.B. einem Elektromotor).

Eine Alternative bietet der Einsatz eines Self-Lubricating PAI Drahtlackes als äußere Schicht des PAI Topcoats. Hier gibt es bereits seit Jahrzehnten verschiedene Ansätze, von der Modifizierung des Polyamidimides mit reibungsreduzierenden Komponenten bis hin zum Einsatz eines Internal-Lubricant in Form von Wachsdispersionen, Silikonölen oder Festschmierstoffen wie PTFE. Entsprechende kommerziell verfügbare Systeme basieren überwiegend auf PE Wachsdispersionen in konventionellen PAI-Lacksystemen. Die Reibungseigenschaften der klassischen Paraffinwachs-Nachbehandlung werden jedoch nicht erreicht. Entsprechende Systeme können nur in Verbindung mit der Paraffinierung eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden PAI-Lacke mit verbesserten Reibungseigenschaften entwickelt, die das Reibungsniveau der klassischen Paraffinierung erreichen und unterbieten. Hierzu wird einerseits die direkte Modifizierung des PAI-Basispolymers mit langkettigen symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten Polydimethylsiloxanen verfolgt, sowie die Synthese einer nichtwässrigen Dispersion von Mikrogelpartikeln aus Polydimethylsiloxan als Additivlösung für den Einsatz in konventionellen Polyamidimid Lacken. Entsprechend erfolgreiche Systeme werden für den Einsatz in der Kupferdrahtlackproduktion getestet.

Die entwickelten Self-Lubricating Polyamidimid Lacke auf Basis von Polydimethylsiloxane-Polyamidimid-Blockcopolymeren zeigen außergewöhnlich gute Reibungseigenschaften. Diese stehen in direktem Zusammenhang mit einer Strukturierung bestehend aus PDMS reichen Mikrophasen-Domänen an der Oberfläche der entsprechenden Beschichtungen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Reibung und Schmierung fester Körper

2.1.1 Reibung nach Bowden und Tabor

Reibung und Verschleiß sind die zwei wesentlichen Bereich der Tribologie [1, 2]. Der Reibungswiderstand von lackierten Kupferdrähten ist eine entscheidende Eigenschaft für die effiziente Verarbeitung im Hochgeschwindigkeits-Wickelprozess von elektrischen Spulen [3].

Im Wickelprozess wird die Lackoberfläche des Drahtes für wenige Millisekunden beansprucht. Bei dieser kurzen Beanspruchung kann der Verschleiß vernachlässigt werden. Lediglich bei nicht ausreichend niedrigen Reibungswiderständen der Lackoberflächen kann es während des Wickelprozesses zum direkten Bruch oder Mikrorissen der Beschichtung kommen die zu einem Versagen der Isolationseigenschaften führen. Daher wird im folgenden Kapitel ausführlich auf die Grundlagen der Festkörperreibung eingegangen. Der bei makroskopischer Festkörperreibung immer stattfindende Abrieb bzw. Verschleiß kann vernachlässigt werden.

Die Festkörperreibung ist abhängig von Materialeigenschaften wie der elastischen und plastischen Deformation, Scherfestigkeiten, Oberflächen- und Zwischenschichten, Ausbildung und Bruch von Mikrokontakten bis hin zur Anregung von Elektronen, Phononen, chemischen Reaktionen und Materialübertrag. Der Reibungswiderstand selbst ist jedoch keine einfache Materialkenngröße und stets abhängig vom Reibungsprozess und dem Reibungskontakt [1, 4]. Eine geschlossene präzise Theorie zur makroskopischen Reibung existiert bis heute nicht. Gleichzeitig ist der Reibungswiderstand in der Festkörperreibung scheinbar unabhängig von der Rauigkeit und der scheinbaren Kontaktfläche. Dies ermöglicht die Benutzung des Begriffes Reibungskoeffizient.

Als einer der ersten untersuchte Leonardo da Vinci experimentell die Reibungsgesetze. Er formulierte die Gesetzmäßigkeit, dass der Reibungswiderstand proportional zum Gewicht des Auflagekörpers und unabhängig von der Kontaktfläche ist. Abbildung 2.01 illustriert die Experimente mit deren Hilfe er diese Gesetzmäßigkeiten ableitete.



Abbildung 2.01 Zeichnung aus einer Schrift von Leonardo da Vinci. Illustriert wird die Unabhängigkeit der Reibungskraft von der Aufstellfläche (scheinbare Kontaktfläche) [1].

Coulomb (1736-1806) stellte nach ausführlicheren Experimenten zur Gleitreibung folgende empirische Zusammenhänge dar[14; 15]:

1. Die Haftreibung ist die nötige Kraft um einen Körper aus dem Ruhezustand zu bewegen (statische Reibungskraft F_S). Sie ist in erster Näherung proportional zur anpressenden Normalkraft F_N , der Proportionalitätsfaktor ist der Reibungskoeffizient:

$$F_S = \mu_S F_N \quad (2.01)$$

μ_S := *statischer Reibungskoeffizient*

2. Gleitreibung stellt die Widerstandskraft nach Überwindung der Haftreibung dar, die bei tangentialer Bewegung zweier Körper wirkt (kinetische Reibungskraft F_k bzw. F_R) (Abbildung 2.02). Die Gleitreibung ist in erster Näherung ebenfalls proportional zur anpressenden Normalkraft F_N :

$$F_R = \mu_k F_N \quad (2.02)$$

μ_k := *kinetischer Reibungskoeffizient*

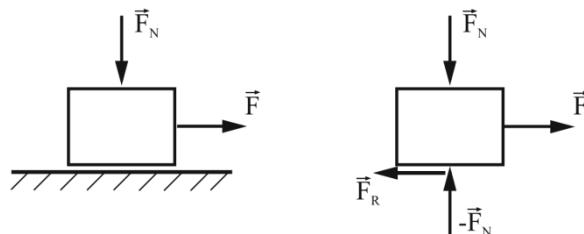


Abbildung 2.02 Ein durch Normal- und Tangentialkraft beanspruchter Körper auf einer Ebene [1]

Die Gleitreibung weist nach Coulomb keine wesentliche Abhängigkeit von Rauigkeit und scheinbarer Kontaktfläche auf. Im Idealfall der Coulombschen Reibung sind der statische und der kinetische Reibungskoeffizient gleich und von der Gleitgeschwindigkeit unabhängig. Bei genauerer Betrachtung realer Gleitpaarungen, insbesondere bei höheren Flächenpressungen, ist die statische Gleitreibung logarithmisch von der Kontaktzeit abhängig. Die Abhängigkeit beginnt zeitlich beim ersten Kontakt im Subnanosekundenbereich und setzt sich über Stunden fort [1]. Hieraus wird bei genauerer Betrachtung klar, dass statische und kinetische Reibung die gleiche physikalische Herkunft haben und bei sehr kleinen Gleitgeschwindigkeiten ineinander übergehen. Dies bedingt unter anderem auch die häufig zu beobachtenden Stick-Slip-Prozesse. Die Zeitabhängigkeit der statischen Reibungskraft macht diese ebenfalls zu einem dynamischen Prozess [1, 7, 8]. Auch bei der Gleitreibung kommt es zur Ausbildung von Mikrokontakten, die abhängig von der Geschwindigkeit unterschiedlich lange andauern und beide Reibungsprozesse miteinander verknüpfen [1, 2, 6].

Für die meisten Metall/Metall-Gleitpaarungen wird eine linear Abhängigkeit der Reibungskraft von der Normalkraft, bzw. ein konstanter Reibungskoeffizient über einen weiten Bereich der Anpresskraft gefunden (Abbildung 2.03) [1, 2].

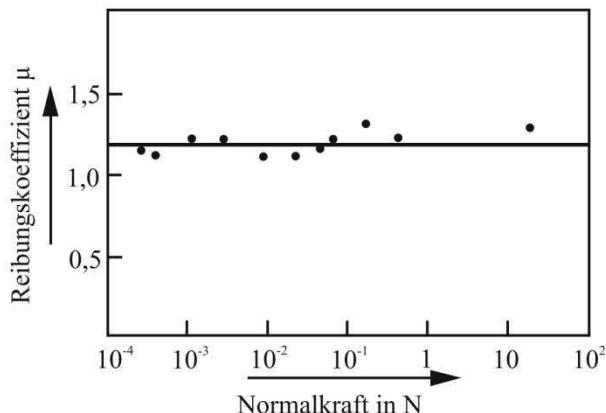


Abbildung 2.03 Reibungskoeffizient $[\mu_k]$ von Stahl auf poliertem Aluminium. Konstant für Belastungen von 10 mg bis 10 kg, entsprechend einer Belastungsänderung um den Faktor 10^6 [1].

Nach der Vorstellung Coulomb's über die Herkunft des Reibungsgesetzes ist die Verzahnung der Mikrorauigkeiten zweier Oberflächen der Grund für die Reibungskraft (Abbildung 2.04).

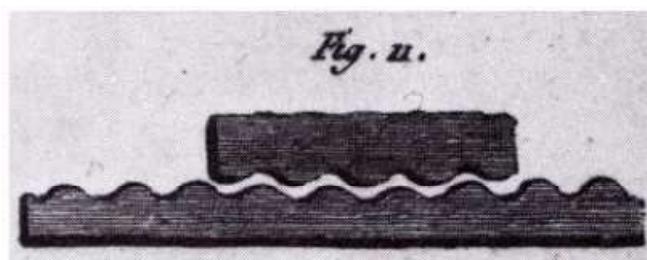


Abbildung 2.04 Verzahnung von Rauigkeiten als Ursache für die Reibungskraft (Coulomb [5]).

Die trockene Reibung (Coulombsche Reibung) kann demnach als Bewegung eines Massepunktes über eine gewellte Oberfläche dargestellt werden (Abbildung 2.05). Wenn es keine weitere statische Reibungskraft gibt ist der Reibungskoeffizient durch

$$\tan \theta = \mu_s = \frac{F}{F_N} \quad (2.03)$$

im Punkt der maximalen Steigung bestimmt [39]. Die statische Reibungskraft F_s wäre demnach einfach proportional zur Normalkraft

$$F_s = F_{max} = F_N \tan \theta_{max} \quad (2.04)$$

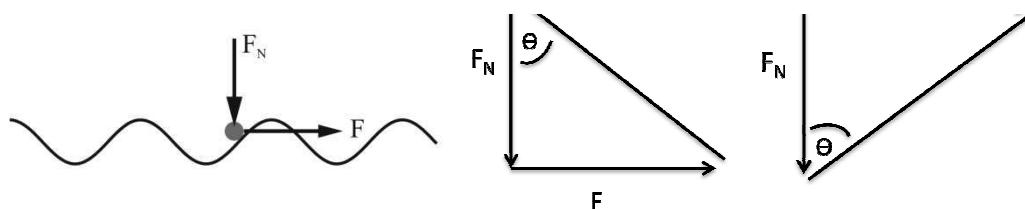


Abbildung 2.05 Vereinfachtes Modell nach Coulomb für trockene Reibung [1].

Dies erklärt die Unabhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der makroskopischen Kontaktfläche, jedoch nicht die Unabhängigkeit der Reibungskraft von der Oberflächenrauigkeit für geschliffene und polierte Oberflächen.

Die Theorie von Bowden und Tabor erklärt die Gleitreibung von Metallen durch die Bildung von Schweißbrücken, die sich in Mikrokontakte bilden [1, 4, 5]. Diese bilden durch plastische Deformation wiederum die reale Kontaktfläche als Summe aller Mikroverschweißungen. Aus der Eindruckhärte σ_0 des Materials und der Normalkraft kann die reale Kontaktfläche angenähert werden kann.

$$A_{real} \approx F_N / \sigma_0 \quad (2.05)$$

Damit ergibt sich die Reibungskraft als Produkt aus realer Kontaktfläche und Scherfestigkeit τ_c .

$$F_s = F_N \frac{\tau_c}{\sigma_0} \quad (2.06)$$

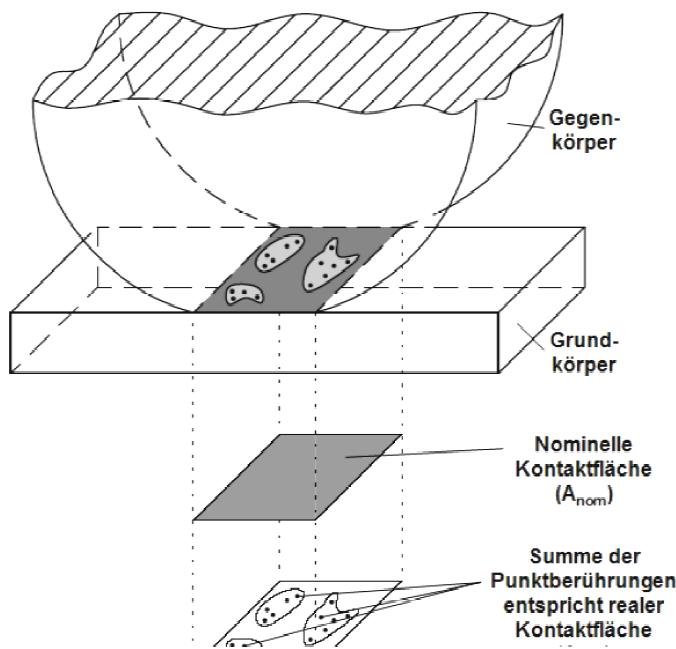


Abbildung 2.06 Darstellung zur Entstehung der realen Kontaktfläche und der nominellen scheinbaren Kontaktfläche [9].

Abhängig von den plastischen Eigenschaften des Materials und der Grenzschichten und dem damit vorherrschenden Reibungszustand ist die Kontaktfläche eine entscheidende Einflussgröße. Bei Festkörperreibung ist die reale Kontaktfläche A_{real} entscheidend. Bei der Flüssigkeitsreibung oder entsprechend geschmierten Reibverbindungen hingegen die nominelle, scheinbare Kontaktfläche (siehe Abbildung 2.06) [1, 9].

2.1.2 Reibung polymerer Materialien und Beschichtungen

Reibung als allgemein bekanntes Phänomen aus Industrie und alltäglichem Leben wird wesentlich durch zwei Phänomene bestimmt, Adhäsion der Substratoberflächen und Deformation der Kontaktzone. Diese Mechanismen gelten grundsätzlich für harte oder auch weiche metallische Körper als auch für harte und weiche Polymere [8, 10, 11]. Speziell die Reibung von Polymeren lässt sich über die drei wesentlichen Komponenten:

1. Adhäsive Verbindungen (Art und Stärke),
2. Scherung und Bruch der Reibkontakte,
3. Reale Kontaktfläche,

beschreiben. Der entsprechende Einfluss ist stark abhängig vom mechanischen Verhalten des jeweiligen Polymers, sowie der Temperatur in der Kontaktzone, dem Gegenkörper und der Flächenpressung.

Reibung von Polymeren im Glaszustand und kristallinen Zustand

Yukisaburo Yamaguchi [12] und G.M. Bartenev sowie V.V. Cavrentev [8] nutzten die beschriebene, sogenannte „Adhäsions-Scherung Theorie“ von Boden und Tabor [5] zur Beschreibung der Gleitreibung von Polymeren. Die entstehende Reibungskraft F_s ist die Summe aus Scherwiderstand F_c (bzw. Scherfestigkeit) und der notwendigen Kraft zur Deformation des Mikrokontaktes F_d [12, 5].

$$F_s = F_c + F_d \quad (2.07)$$

In der Realität entspricht

$$F_s \cong F_c = \tau_c * A \quad (2.08)$$

weil $F_d \ll F_c$.

Für Polymere kann die reale Kontaktfläche logarithmisch angenähert werden.

$$A \approx k \cdot F_N^m \quad (2.09)$$

(F_N := *normal load bzw. Normalkraft*)

(Die Konstanten k und m müssen empirisch ermittelt werden.)

Unter Verwendung der Hertz'schen Theorie zur Bestimmung der Kontaktfläche zweier elastischer Kugeln (Abbildung 2.07) lassen sich unter der Annahme entsprechender Kontakte in der mikroskopischen Grenzfläche der Wert für die reale Kontaktfläche A und somit bei bekannter Scherfestigkeit τ_c der Gleitreibungskoeffizient μ_k berechnen [12].

$$\mu_k = \frac{F_s}{N} = \frac{A * \tau_c}{N} = 1,16 \pi \left\{ \frac{R_1 * R_2}{E(R_1 * R_2)} \right\}^{2/3} * N^{-1/3} * \tau_c \quad (2.10)$$

(E := Young Modul; elastizitäts Modul)

Interessant ist hierbei, dass mit steigendem Young Modul die Reibungskraft abnimmt. Gleichzeitig bedeutet ein höherer Young Modul jedoch meist auch eine höhere Scherfestigkeit. Die Kombination aus niedrigerer Scherfestigkeit und gleichzeitig hohem Young Modul, etwa durch ein Composite-Material oder Trockenschmierstoffen in der Grenzfläche, senkt entsprechend Gleichung 2.10 den Reibungswiderstand.

Abbildung 2.08 zeigt den Zusammenhang zwischen Reibungskoeffizienten und der von der molekularen Kohäsionsenergie abhängigen Scherfestigkeit für verschiedene Kunststoffe.

Aufgrund der hohen Drücke in den Mikrokontakten werden die Polymereigenschaften wie Glasübergangs-/Kristallisationstemperatur stark beeinflusst [12, 10] und die theoretische Betrachtung des Reibungswiderstandes von Polymeren stellen grobe Annäherungen dar.

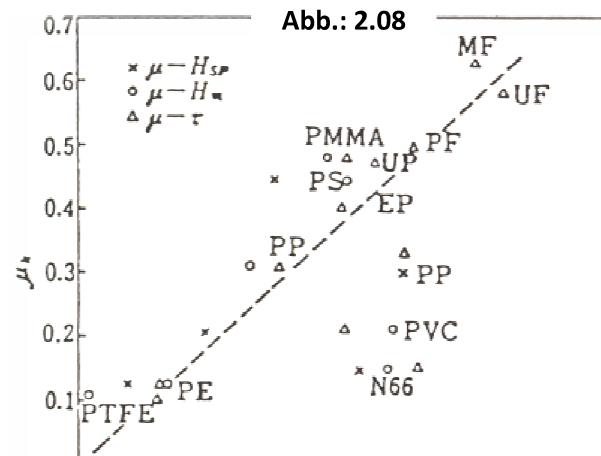
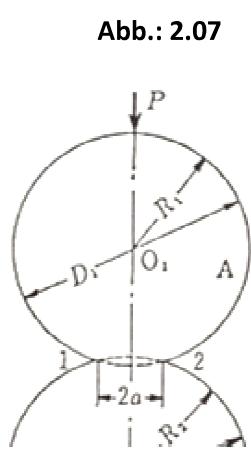


Abbildung 2.07 Zwei Kugeln in direktem Kontakt zur Bestimmung der Hertz'schen Pressung [12].

Abbildung 2.08 Zusammenhang zwischen dem Gleitreibungskoeffizient μ_k und der molekularen Kohäsionsenergie (H_m oder H_{sp}) bzw. der Scherfestigkeit τ [12].

Reibungseigenschaften von Polytetrafluorethylen (PTFE)

Eine Besonderheit unter den technischen Polymeren stellt PTFE dar. Dieses bildet während des Gleitens gegen PTFE selbst oder einen festen Gegenkörper besonders effektiv einen dünnen, stabilen Transferfilm auf der Oberfläche des Gegenkörpers aus. Aufgrund der guten Reibungseigenschaften wurde PTFE intensiv untersucht. Die Ausbildung des PTFE-Gleitfilm senkt die Reibung nach einer kurzen Einlaufphase deutlich ab und stellt ein konstantes niedriges Niveau des Reibungskoeffizienten ein, unabhängig von den Reibungseigenschaften und der Oberflächenstruktur des Gegenkörpers [10]. Entsprechend ähnliches Verhalten zeigen klassische nichtpolymere Festschmierstoffe wie Molybdändisulfid (MoS_2) oder Graphit. Auch semikristalline Polymere wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polyamid (PA) bilden Transferfilme, die jedoch stärkere Abrasion und schlechtere Reibungsreduktion aufweisen.

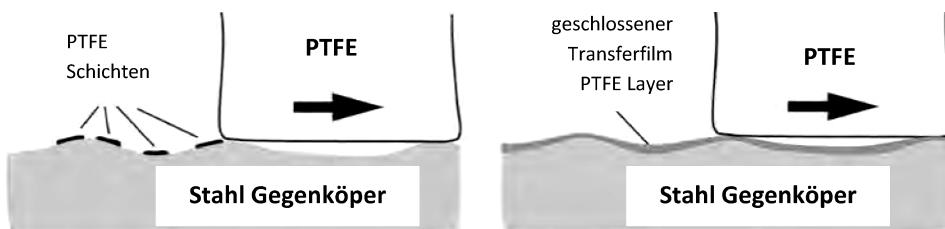


Abbildung 2.10 Übertrag von PTFE Schichten auf den Gegenkörper und Ausbildung einer geschlossenen PTFE Transferschicht als Gleitschicht [2].

Ermöglicht wird die Ausbildung eines Transferfilms als Schmierschicht durch die Anordnung von hochmolekularem PTFE in einer Bänderstruktur, den Fibrillen. Fibrillen mit einer Schichtdicke von 470-570 pm bilden wiederum kristalline Schichten von 20-30 nm, die wiederum durch amorphe Bereiche getrennt werden (siehe Abbildung 2.9). Die Kristallinität von PTFE variiert zwischen 30 und 70%, abhängig von der Abkühlrate während des Sinterprozesses und der Polymerstruktur [10]. Aufgrund der geringen intermolekularen Wechselwirkung des PTFE stellen die Kristallschichten eine ideale Scherebene dar. Entsprechend zeigt die in Abbildung 2.9 dargestellte reibbelastete PTFE-Oberfläche ausgeprägte Plateaus in der Größenordnung entsprechender PTFE-Kristallschichten.

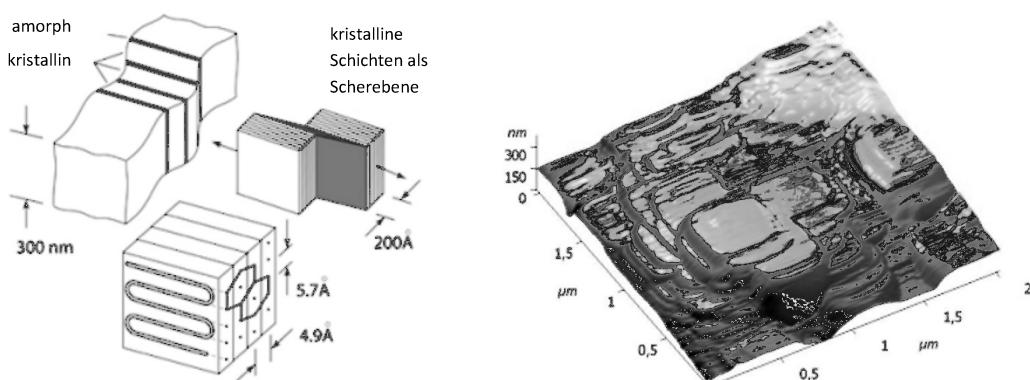


Abbildung 2.9 Links: Illustration der PTFE Lamellar-Mikrostruktur und Rechts: eine AFM Topographie Analyse einer entsprechend reibbelasteten PTFE Oberfläche [10].

Die für PTFE oft genannten niedrigen Reibungskoeffizienten von $\mu < 0,1$ gelten nicht für Reibungsprozesse mit variierender Reibungsrichtung oder Reibungsprozesse im Erstkontakt, sondern nur nach entsprechender Einlaufzeit in gleichbleibender Reibungsrichtung [10].

Aufgrund der Ausbildung eines trockenen Schmierfilms auf reibungsbelasteten Oberflächen wird PTFE häufig als Trockenschmierstoff in Kompositen eingesetzt.

2.1.3 Reibung und Schmierung

Die meist genutzte Methode zu Reibungsreduktion ist das Einbringen eines Schmiermittels in den Kontaktbereich zwischen zwei bewegten Oberflächen. Der direkte Kontakt zweier Festkörper führt zum Widerstand gegen Relativbewegungen und der Ausbildung von Materialspannungen und letztlich zum Bruch bzw. Abrieb. Aufgabe des Schmiermittels ist die Verhinderung eines direkten Kontaktes der Festkörper. Scherung findet im Schmiermittel oder in der Grenzschicht zwischen Schmiermittel und Festkörper statt [4, 2].

Die technisch angewendeten Verfahren zur Reibungsreduktion mittels Schmierung kann in zwei Hauptgruppen unterteilt werden, Flüssigkeitsdruck Schmierung und Oberflächenfilm Schmierung, alternativ kann zwischen der Dünnschicht und Dickschicht Schmierung Unterschieden werden.

Hydrodynamische Schmierung

Flüssigkeitsdruck- oder hydrodynamische Schmierung ist charakterisiert durch einen Flüssigkeitsdruck innerhalb des Schmiermittels der die Festkörperoberflächen separiert. Hydrodynamische Schmierung wird im wesentlich durch die Fluidmechanik im Spalt und die Rheologie des entsprechenden Schmiermittels kontrolliert. Fluidmechanik und Rheologie stellen bekannte und mathematisch gut beschriebene Größen dar. Der Schmiermittelfilm wird entweder durch einen äußeren statischen Druck aufrechterhalten oder durch zwei konvergierende Oberflächen in Relativbewegung, die einen lokalen Druck im Schmierfilm erzeugen. Klassische hydrodynamische Reibung kann dementsprechend gut als Scherung des Schmierstoffes im Scherspalt nach der Navier-Stokes Gleichung beschreiben werden, wie bereits 1886 durch Reynolds geschehen. Dabei ergibt sich der Reibungswiderstand F_F aus der Spaltfläche A, Spaltbreite d, sowie der Relativgeschwindigkeit v und der Viskosität η bei eindimensionaler Vereinfachung [13].

$$F_F = \frac{A}{d} \cdot \eta \cdot v \quad (2.11)$$

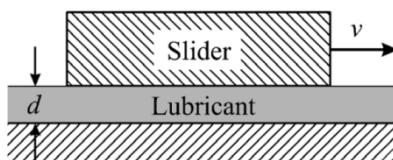


Abbildung 2.10 Scherspalt für einen geschmierten Reibungsprozess zweier Festkörper [4].

Die eindimensionale Vereinfachung der Navier-Stokes Gleichung gilt für laminare, nicht turbulente Strömung, sowie für die Annahme eines Newton'schen Fluids. Lamellare Strömung ist aufgrund der niedrigen Reynolds-Zahlen (Re),

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (\rho := \text{Dichte}) \quad (2.12)$$

für schmale Spaltbreiten und hohe Viskositäten praktisch immer gegeben. Damit ist für eine gegebene Geometrie der Reibungswiderstand nur von der Viskosität des Schmiermittels abhängig. Ein ideales Schmiermittel hat daher eine gerade ausreichend hohe Viskosität für das Aufrechterhalten einer kontinuierlichen Schmierschicht im Spalt.

Newton'sches Fließverhalten ist insbesondere für Öle und Fette jedoch nur in grober Näherung gültig. Insbesondere die durch Reibung steigende Temperatur (T) senkt die Viskosität und damit wiederum den Reibungswiderstand.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{E_a/k_B T} \quad (E_a := \text{effektive Aktivierungsenergie}) \quad (2.13)$$

Die Viskosität sinkt nach dem Arrhenius Gesetz logarithmisch mit zunehmender Temperatur. Zusätzlich ist die Viskosität Druckabhängig (P).

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\alpha P} \quad (\alpha := \text{Konstante}; \eta_0 := 0 \text{ Druck Viskosität}) \quad (2.14)$$

Mit zunehmendem Druck im Scherspalt steigt die Viskosität wiederum logarithmisch an.

Bei hydrodynamischer Schmierung ist die Schmierfilmtdicke typischerweise 10 bis 100 mal höher als die Oberflächenrauigkeit der Gegenkörper. Typische Schmierschichtdicken liegen oberhalb 1 μm [4]. Es werden sehr niedrige Reibungskoeffizienten im Bereich 0,001 bis 0,01 erreicht [4, 2].

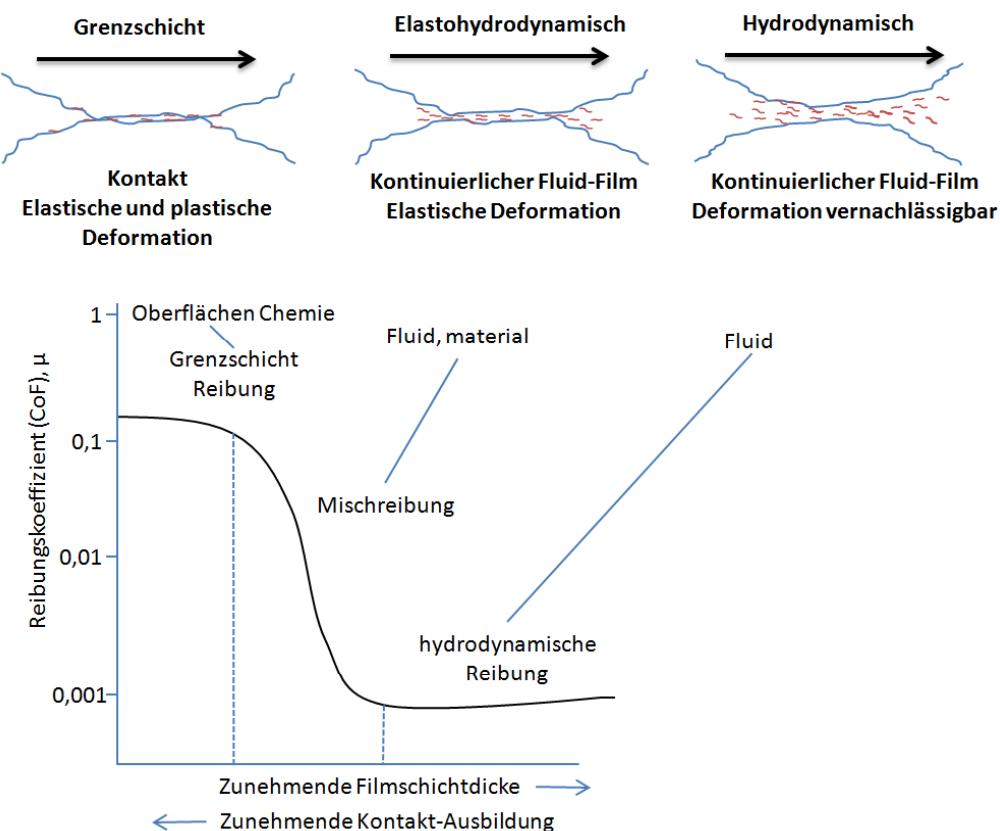


Abbildung 2.11 Stribeck Diagramm und Vergleich der Kontaktausbildung bei unterschiedlichen Reibungsregimen.

Elasto-hydrodynamische Schmierung (Reibung)

Im Bereich der elastohydrodynamischen Schmierung wirken extrem dünne aber kontinuierliche spezifische Schmierfilmdicken mit der 3-10 fachen Dicke der Oberflächenrauigkeit der Gegenkörper. Typische Werte liegen im Bereich von 50 nm bis 2 μm [2]. Die elastische Deformation der Gegenkörper in der Kontaktzone (siehe Abbildung 2.11 oben) verhindert einen direkten Substratkontakt und ermöglicht die Ausbildung eines kontinuierlichen Schmierfilms. Die Länge der Kontaktzone ist meist über 1000 fach größer als die Schmierfilmdicke. Der hohe Druck führt gemäß Gleichung 2.14 zu einer deutlichen Viskositätszunahme und verhindert zusätzlich das Ausquetschen („Squeeze Out“) des Schmiermittels aus der Kontaktzone.

Es werden ebenfalls sehr niedrige Reibungskoeffizienten im Bereich 0,01 bis 0,1 erreicht [2].

Grenzschicht Reibung („boundary lubrication“)

Die sogenannte Grenzschicht Reibung (Grenzschichtschmierung „Boundary Lubrication“) ist das am häufigsten auftretende Reibungsregime für molekulare Mono- oder Multischichten in Reibungskontakten. Die Schichtdicke ist deutlich kleiner als die Oberflächenrauigkeit der Gegenkörper. Es kommt zum direkten Kontakt der Oberflächenerhebungen. Die Aufgabe der Schmierstoffschicht als Zwischenschicht ist die Reduktion der Adhäsion zwischen den Gegenkörpern. Die niedrigere Hamaker-Konstante des Schmierstoffes bzw. geringere Polarität reduziert die Adhäsion bzw. den Scherwiderstand im Mikrokontakt und senkt effektiv den Reibungswiderstand [2].

Die Grenzschichtdicke variiert zwischen 5 nm für monomolekulare Schichten und bis ca. 100 nm für Multilayer-Schichten. Der Reibungskoeffizient ist stark abhängig von den mechanischen und topographischen Eigenschaften der Gegenkörper sowie dem Scherwiderstand des Schmiermittels und liegt im Bereich 0,03 bis 0,2 [2]. Bei deutlich höheren Reibungskoeffizienten findet trockene Festkörperreibung statt, die durch starke Substratdeformation und Abrasion gekennzeichnet ist.

In der Realität findet bei flüssig geschmierten Reibprozessen, insbesondere bei niedrigen Relativgeschwindigkeiten, meist die sogenannte Mischreibung statt. Das Reibungsregime der Mikrokontakte wechselte zwischen Grenzschicht Reibung und hydrodynamischer oder elastohydrodynamischer Schmierung (siehe Abbildung 2.11).

2.1.4 Reibung an Polymer-Brush Oberflächen

Eine besonders interessante Methode der Reibungsreduktion durch gezielte chemische Oberflächenstrukturierung stellen Polymer-Brush Oberflächen dar. Aufgrund der Nähe zu den in dieser Arbeit gezeigten Copolymeren mit Oberflächensegregation sollen im Folgenden kurz die Reibungseigenschaften ausgewählter Polymer-Brush Oberflächen dargestellt werden.

Polymer-Brush Oberflächen, hergestellt mittels Oberflächen initiiert kontrolliert radikalischer Polymerisation nach der „grafting-from“ Methode, stellen eine neuartige Technik zur definierten Herstellung sogenannter Polymerbürsten (Polymer-Brush) belegter Oberflächen mit hoher Belegungsdichte dar [10, 14, 15]. M. Kobayashi et al. nutzten für ihre tribologischen Untersuchungen eine via ATRP präparierte 25 nm dicke PMMA-Brush Oberfläche die jeweils in Luft, Cyclohexan oder Toluol für 24h konditioniert wurden. Abbildung 2.12 (links) zeigt den Aufbau der Reibungsprüfung an Polymer-Brush Oberflächen.

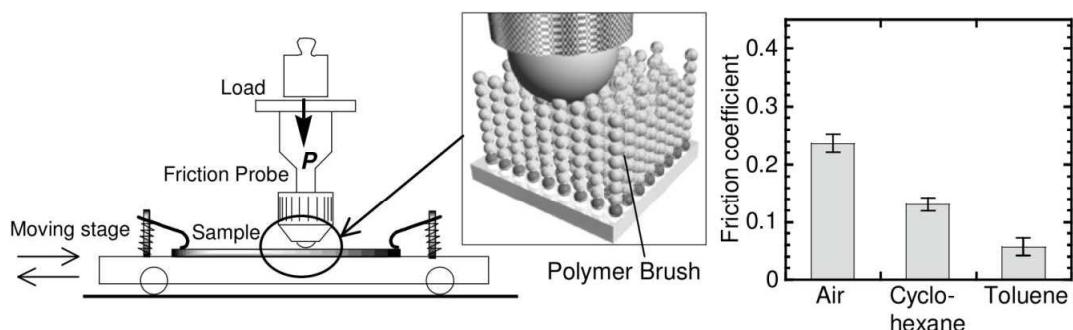


Abbildung 2.12 Reibungskoeffizient einer PMMA Brush modifizierten Silicium-Oberfläche in Luft, Cyclohexan und Toluol konditioniert. Reibungstest: Edelstahl Ball wird mit 90 mm/min und 0,49 N Normalkraft relativ zur Testfläche bewegt [10].

Der dynamische Reibungskoeffizient der PMMA-Brush Oberflächen mit Cyclohexan-Behandlung fällt aufgrund der Flüssigkeitsschmierung gegenüber Luft deutlich ab wie in Abbildung 2.12 dargestellt. Zusätzlich sinkt der Reibungskoeffizient für Toluol gegenüber Cyclohexan. Toluol stellt ein gutes Lösungsmittel für PMMA dar. Die Wechselwirkung der Stahloberfläche mit der Polymer-Brush Oberfläche wird durch die Anwesenheit eines guten Lösemittels verringert, resultierend in einem deutlich verringerten Reibungswiderstand. Mit zunehmender Dicke der Polymer-Brush Schicht sinkt der Reibungswiderstand weiterhin leicht ab [10].

Ebenso wie organische Lösungsmittel kann auch Wasser in Kombination mit einer geeigneten Polymer-Brush Oberfläche zur deutlichen Reduktion des Reibungswiderstandes führen. Ho et. al. entwickelten ein Katheter Material, bestehend aus einem Polyurethan Substrat, beschichtet mit einem Poly(MPC)-Copolymer. MPC ist ein Methacrylat mit Phosphorylcholin als Seitengruppe. Poly(MPC) ist bekannt als superhydrophiles und biokompatibles Polymer [16, 17, 20]. Ein weiteres hydrophiles Polymer stellt Poly-2,3-Dihydroxypropyl-Methacrylat (DHMA) dar.

Kobayashi et. al. testeten die tribologischen Reibungseigenschaften von Poly(DHMA) und Poly(MPC)-Brush-Oberflächen. Dazu nutzten Sie einen Polymer-Brush modifizierten Wafer als Grundkörper. Als Gegenkörper dient einerseits eine glatte Glas-Kugel, andererseits eine Poly(MPC)-Polymer-Brush oberflächenmodifizierten Glas-Kugel [18, 19].

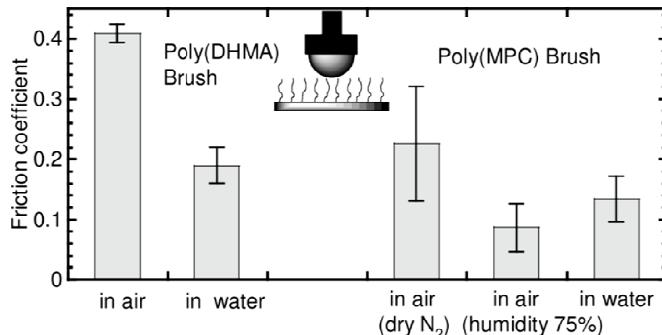


Abbildung 2.13 Reibungskoeffizienten für Poly(DHMA) (links) und Poly(MPC) (rechts) Polymer-Brush Oberflächen in trockener Luft, feuchter Luft und Wasser [10].

Wie in Abbildung 2.13 dargestellt besteht unter trockenen Bedingungen ein hoher Reibungswiderstand mit einem Reibungskoeffizienten $> 0,2$. In Wasser bzw. feuchter Luft sinkt der Reibungskoeffizient deutlich ab. Das hydrophile Polymer adsorbiert Wasser, das wiederum unter dem Druck des Gegenkörpers als flüssiges Schmiermittel zur Verfügung steht. Überraschenderweise ist der Reibungswiderstand der in Wasser konditionierten Polymer-Brush Oberflächen höher als in feuchter Luft. Kobayashi et. al. schreiben dieses Verhalten einer zunehmenden realen Kontaktfläche aufgrund der Solvatisierung und Erweichen des Polymeren im Wasser zu [18, 19].

Für die Reibpaarung Poly(MPC)-Brush Gegenkörper gegen Poly(MPC)-Brush Grundkörper sinkt der Reibungswiderstand gegenüber zuvor beschriebenen nicht modifizierten Glaskugeln als Gegenkörper weiter ab. Wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist der Reibungskoeffizient stark abhängig von der Luftfeuchtigkeit und sinkt bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80% auf 0,02 ab, deutlich niedriger als in Wasser. Es wird angenommen, dass die hydratisierten MPC Einheiten eine effektive Wasser-Schmierschicht bilden, bei gleichzeitig minimaler Kontaktfläche. Entsprechend nimmt die Kontaktfläche der in Wasser gequollenen Poly(MPC)-Brush Oberflächen wieder zu. Der Reibungswiderstand steigt [18, 19, 10].

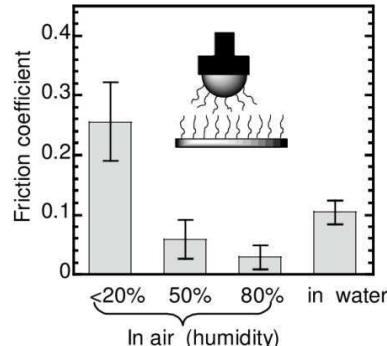


Abbildung 2.14 Reibungskoeffizienten für Poly(MPC) Polymer-Brush Oberflächen in trockener Luft, feuchter Luft und Wasser. Beide Reibungskörper sind mit Poly(MPC) Polymer-Brush Oberflächen belegt [10].

2.1.5 Oberflächenstrukturierung mittels PDMS-Blockcopolymeren

Bei der Wechselwirkung von Materialien mit der Umwelt oder mit Gegenkörpern stellen Oberflächen und Grenzphasen den Schlüssel zum Verständnis und zur Steuerung der Wechselwirkungen dar. Adhäsion, Glanz, sowie tribologische Eigenschaften wie Reibung, Abrieb und Verschleiß werden maßgeblich durch die Oberflächentopographie, sowie die chemischen und mechanischen Oberflächeneigenschaften gesteuert [22, 23]. Eine entscheidende Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Oberflächenenergie. Mittels Polydimethylsiloxanen (PDMS) und perfluorierten Polymeren oder Copolymeren kann die Oberflächenenergie von polymeren Bulkmaterialien oder Beschichtung einfach und effektiv gesenkt werden [24]. Ein einfaches Absenken der Oberflächenspannung reicht dennoch für viele Anwendungen etwa im Bereich der Tribologie oder Anti-Biofouling nicht aus [25]. Deshalb konzentrieren sich neue Entwicklungen insbesondere im Bereich Anti-Fouling zunehmend auf Technologien zur Herstellung mikrophasenstrukturierter Oberflächen [26].

Majamdu und Webster entwickelten vernetzte PDMS-Polyurethan Copolymer Beschichtungen aus reaktiven Isophorondiisocyanat (IPDI) Oligomeren, einem Polyol (Triol aus Polycaprolacton und Trimethylpropan) und Hydroxyalkyl funktionellen PDMS Oligomeren [21, 27, 28, 29] (siehe Abbildung 2.15). Die verwendeten α,ω -bis[3-(2'-hydroxyethoxy)propyl]-Polydimethylsiloxane haben eine Molmasse von 1000 g/mol bzw. 2000 g/mol. Die Molmasse entspricht ca. 11 bzw. 24 Si-Einheiten.

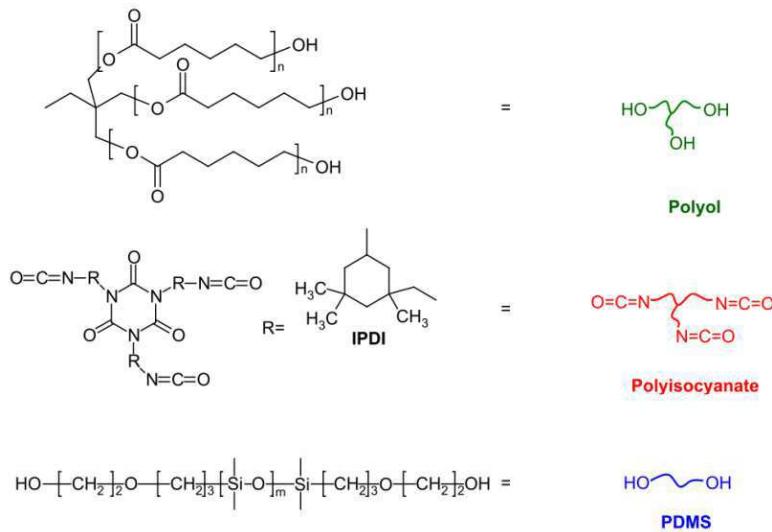


Abbildung 2.15 Komponenten für in-situ Mikro-Domänen bildendes Siloxan-Polyurethan System [27].

Die Applikation der reaktiven Siloxan-Polyurethan Systeme mittels Rakel auf Aluminium erfolgte in Abhängigkeit einer definierten Mischzeit der reaktiven Komponenten. Dabei wurde festgestellt, dass die Ausbildung einer Oberflächenstrukturierung mit PDMS reichen Mikro-Domänen abhängig von der Mischzeit (Reaktionszeit) vor dem Applizieren ist. Wie in Abbildung 2.16 dargestellt findet eine Ausbildung der Oberflächenstrukturierung nur für Mischzeiten von 4-5 Stunden statt. Bei einem Über- oder Unterschreiten der Mischzeit ergibt eine applizierte Beschichtung der reaktiven Komponenten-Mischung eine topographisch,

mechanisch und chemisch homogene Oberfläche [27, 29]. Neben der Mischzeit ist der PDMS Anteil bestimmd für eine Ausbildung der Mikrodomänen. Für PDMS mit der Molmasse 1000 g/mol liegt der kritische Gehalt bei 5-12 % Gewichtsanteil, bezogen auf den gesamten Polymer-Gehalt. Für PDMS mit der Molmasse 2000 g/mol liegt der kritische Gehalt ebenfalls bei 5-12 wt%, die Oberflächenstruktur ist jedoch uneinheitlich [27].

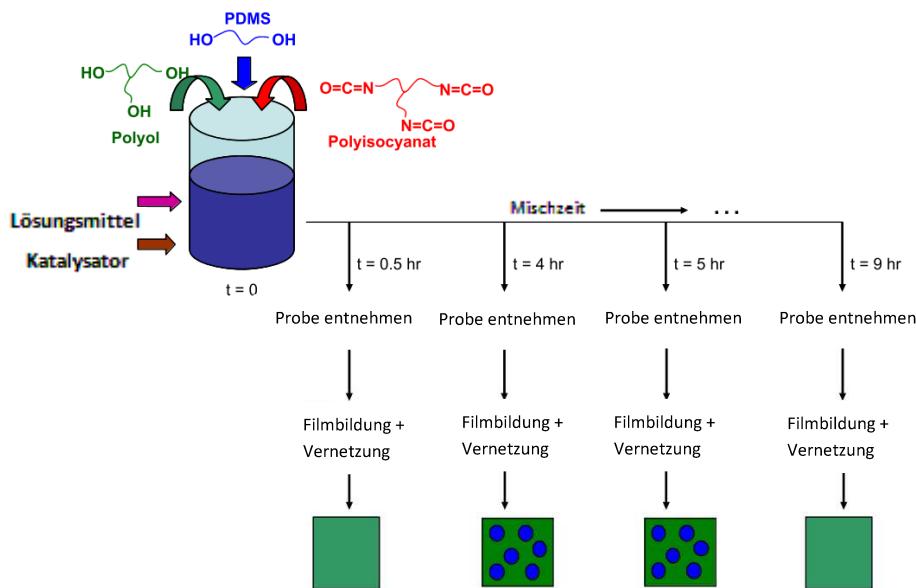


Abbildung 2.16 Abhängigkeit der ausgebildeten Oberflächenstrukturierung von der Mischzeit der reaktiven Komponenten einer Siloxan-Polyurethan Beschichtung [27].

Abbildung 2.17 zeigt die topographische AFM-Analyse einer entsprechend Mikrodomänen strukturierten Oberfläche. Mit zunehmender Mischzeit werden die ausgebildeten Mikro-Domänen zunächst kleiner und homogener. Für Mischzeiten über 5 Stunden bildet sich wieder eine glatte homogen Oberfläche aus [27, 31].

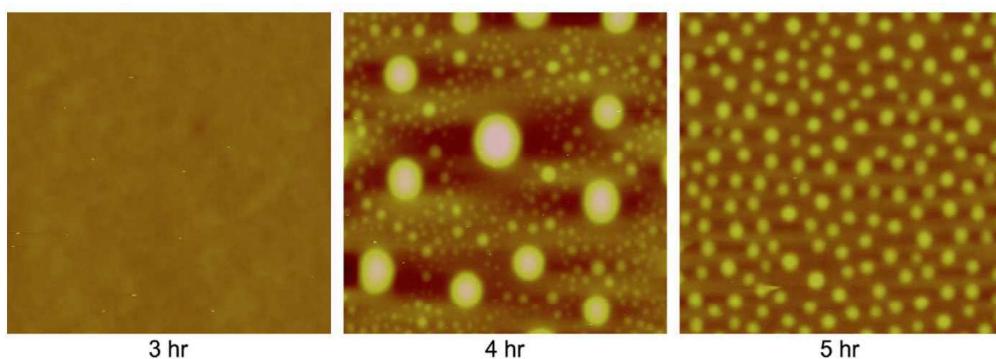


Abbildung 2.17 AFM Topographie Analyse (Scan Size: 40 μm x 40 μm) der Oberflächenstrukturierung einer Siloxan-Polyurethan Beschichtung in Abhängigkeit der Mischzeit (Reaktionszeit) der reaktiven Komponenten [27].

Alternativ entwickelten Webster et. al. PDMS-Polyethylenoxid-Polyacrylat Pentablock Copolymeren, die zu 1 bis 50% in der Formulierung von Polyurethanbeschichtungen eingesetzt wurden. Diese wiesen ebenfalls eine deutlich abgesenkte Oberflächenenergie auf und zeigten verbessertes Antifouling Verhalten, die Ausbildung von PDMS-Mikrodomänen wurde jedoch nicht berichtet [30].

Mikro-Phasen Separation in PEG-MDI-PDMS Multiblock Copolymer Beschichtungen

Entsprechend der bereits beschriebenen Oberflächenstrukturierung in PDMS-PUR Beschichtungen mit einem PDMS Anteil von ca. 10 wt.% kann auch in Polyethylenglycol-4,4'DiphenylMethanDiisocyanat-Polydimethylsiloxan (PEG-MDI-PDMS) Multiblock Copolymer Beschichtungen mit einem PDMS Anteil bis zu 50 wt.% eine Mikro-Phasenseparation an der Beschichtungsoberfläche beobachtet werden [32].

Hongxia Fang und Limin Wu veröffentlichten 2006 Polymere Beschichtungen auf PEG-MDI-PDMS Basis mit variierendem PDMS Anteil von 0 bis 90 wt.%. Die Synthese der Copolymeren erfolgte in einem 2 Stufen Verfahren in THF. Der erste Schritt ist die Umsetzung von MDI in einem 50 %igen molaren Überschusses mit PEG dar. Die zweite Stufe stellt die Reaktion des entstandenen Oligomeren mit α,ω -Amin funktionalsiertem PDMS dar. Das NH_2 -/NCO Verhältnis wurde dabei von 0,1 bis 0,9 variiert. Die Umsatzkontrolle erfolgt über eine IR-spektroskopische Verfolgung der OH-Valenzschwingung bei 3200 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} .

Die Applikation als Beschichtung erfolgte über einfaches Tropfen der Polymerlösung auf einen Silizium Wafer. Als Vernetzungsreaktion (Härtung) dient die Reaktion der verbliebenen nicht abreaktierten Isocyanatgruppen mit der Luftfeuchtigkeit. Die Härtung erfolgte bei Raumtemperatur und unter forcierten Bedingungen bei 40° bis 80°C mit abschließender Vakuum Behandlung zur Entfernung des Restlösemittels.

Die Molmasse der PEG-Blöcke variierte von 200 g/mol bis 1000 g/mol. Die Molmasse des α,ω Amin funktionellen PDMS Präpolymer betrug 2500 g/mol, entsprechend ca. 32 Si-Einheiten.

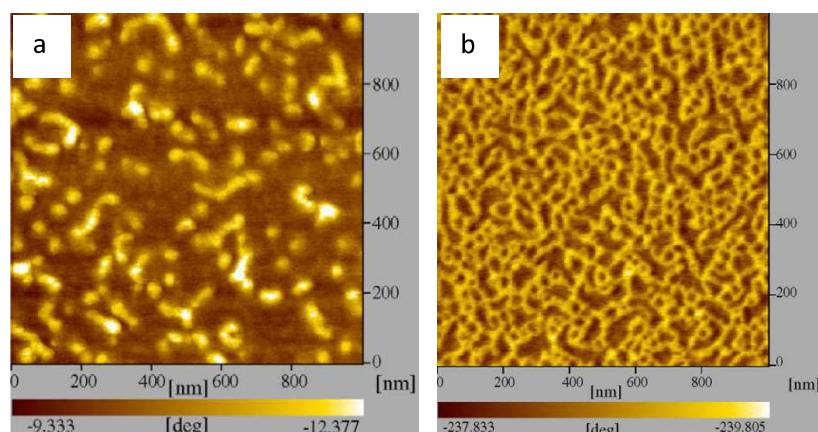


Abbildung 2.18 AFM Phase Image (Scan Size: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) der Oberflächenstrukturierung einer PEG-MDI-PDMS Beschichtung.

Der PDMS Anteil am Polymer beträgt für Beschichtung (a) 32 wt.% für (b) 52 wt%. Die Blocklänge des PEG beträgt für jeweils 1000 g/mol [32].

Abbildung 2.18 zeigt die AFM Analyse einer PEG-MDI-PDMS Beschichtung mittels Tapping Mode bei Raumtemperatur. Farbkodiert dargestellt ist die Phaseninformation (siehe Kapitel 3.1). Diese steht in direktem Zusammenhang mit den Materialeigenschaften. Helle

Bereiche (Gelb, betragsmäßig hohe Phasenverschiebung) sind einer hydrophoberen PDMS-reichen Phase zuzuordnen, dunkle Bereiche (braun rot, betragsmäßig geringer Phasenverschiebung) dem hydrophileren polaren PEG bzw. der Polyurethanmatrix. Für einen PDMS Anteil von ca. 30 wt.% dominiert die Polyurethan Phase an der Beschichtungsoberfläche, die PDMS-reiche Phase bildet eine Inselstruktur. Für einen PDMS Anteil von ca. 52 wt.% bildet die PDMS-reiche Phase ein perkolierendes Netzwerk und umschließt die Polyurethan Phase an der Beschichtungsoberfläche.

Abbildung 2.19 zeigt die sich verändernde Oberflächenstruktur für PEG-MDI-PDMS Copolymer Beschichtungen bei zunehmender PEG Blocklänge und konstantem PDMS Anteil von 50 wt.%. Mit zunehmender PEG Kettenlänge (a nach d) vergrößert sich zunächst die Insel Domänenstruktur der polaren dunklen Phase. Anschließend bildet sich zunächst eine wurmartige Struktur und schließlich ein Struktur mit annähernd gleichem Anteil der Oberflächenbelegung (Abbildung 2.19 (c)). Die Struktur der hellen PDMS-reichen Phase bildet entsprechend bei niedrigen PEG Kettenlängen die dominante Matrix und wird bei hohen PEG Molmassen (600 g/mol bzw. 1000 g/mol) zu einer netzwerkartigen perkolierenden Struktur (Abbildung 2.19 (d)).

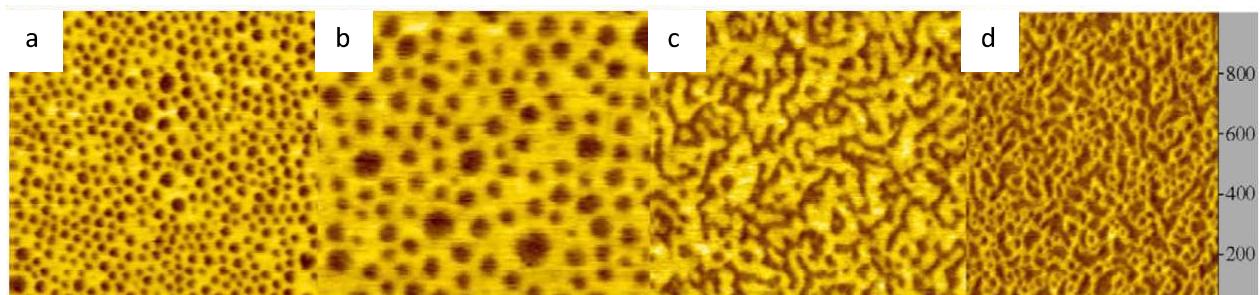


Abbildung 2.19 AFM Phase Image (Scan Size: 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) der Oberflächenstrukturierung einer PEG-MDI-PDMS Beschichtung.

Der PDMS Anteil am Polymer beträgt für alle 4 Beschichtungen 50 wt.%.

Die Blocklänge des PEG beträgt für: (a) 200 g/mol, (b) 400 g/mol, (c) 600 g/mol und für (d) 1000 g/mol [32]. Die Molmasse des $\text{-}\alpha,\omega\text{ NH}_2$ funktionellen PDMS betrug 2500 g/mol [32].

2.2 Polymere und Elektroisolierlacke für die Kupferdrahtbeschichtung

Die Isolierung elektrischer Leiter und Kabel ist entscheidend für deren Einsatz in elektrischen Geräten die heute das tägliche Alltagsleben erleichtern. Fasermaterialien wie Baumwolle, Cellulose und Seide getränkt mit natürlichen lackartigen Imprägnier-Stoffen wurden von 1900 bis ca. 1915 als Isolationsmaterialien in der Herstellung von elektrischen Leitern genutzt. Abgelöst wurden Sie nach und nach durch neu entwickelte synthetische, meist Phenol-Harz basierte Lacke. Dies ermöglichte eine rasche Entwicklung und Produktion von elektrischen Motoren. Steigende Wickelgeschwindigkeiten in der Produktion erforderten eine immer weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Flexibilität, Abriebbeständigkeit sowie thermischer und chemischer Beständigkeit [44, 45, 46, 47]. Parallel konnte die Lackindustrie mit neu entwickelten Polymeren die Eigenschaften der entsprechenden Isolierlacke verbessern und den verschiedenen Anforderungen entgegenkommen.

Die heute eingesetzten Polymere zu Drahtlackierung decken ein breites Spektrum an Einsatzmöglichkeiten ab [44] und gehören zu den sogenannten Hochleistungspolymeren mit hoher mechanischer, thermischer und chemischer Beständigkeit.

Tabelle 2.1 Vergleich der 4 wichtigsten Drahtlack Typen [44-47]

Polymer-Basis	THEIC-mod. Polyester	THEIC-mod. Polyesterimid	Polyamidimid	Polyurethan
Marktanteil	10%	30%	10%	20%
<i>Mechanische Eigenschaften</i>				
Flexibilität (Dehnung)	+++++	++++	++++	++++
Haftung	+++++	++++	++	++++
Abrasionsbeständigkeit	++++	++++	+++++	+++
<i>Thermische Eigenschaften</i>				
Temperature Index	155 - 200	180 – 200	> 220	155 – 180
Cut-through	410°C – 450°C	390°C – 440°C	390°C – 420°C	200°C – 260°C
Heat schock	≤ 220°C	≤ 220°C	240°C	200°C
<i>Elektrische Eigenschaften</i>				
Tangens Delta (T _G)	150°C – 175°C	175°C – 215°C	260°C – 280°C	130°C – 180°C
Breakdown Voltage	120–150 V/µm	130–160 V/µm	260–280 V/µm	130–180 V/µm
<i>Chemikalien Beständigkeit</i>				
Lösemittelbeständigkeit	++++	++++	++++++	++++

In Tabelle 2.1 sind die Eigenschaften der vier wichtigsten Polymergruppen aufgeführt. Hierzu zählen Polyester und insbesondere Trishydroxyethylisocyanurat (THEIC) modifizierte hochvernetzte Polyester, sowie Polyesterimide (PEI) mit THEIC Modifizierung. Beide Systeme spalten im Härtungsprozess über einen Umesterungsprozess bei hohen Temperaturen Ethylenglycol ab und vernetzen durch Umesterung über das entsprechend dreifachfunktionelle THEIC [44-47]. Insbesondere PEI stellt mit seinen hervorragenden Eigenschaften bezüglich Dauer- und Höchsttemperaturbeständigkeit, sowie der Beständigkeit gegenüber einer dielektrischen Durchbruchspannung eine wichtige Polymerklasse mit speziell für Isolationslacke optimierten Eigenschaften dar. PEI und Polyester stellen aufgrund ihrer guten Eigenschaften und moderaten Kosten den größten Marktanteil für Elektroisolierlacke. Polyurethane basieren auf Polyester oder PEI Polyolen und meist TDI oder MDI basierten, Phenol verkappten Härtern. Die Aushärtung erfolgt über Deblockierung des Vernetzers und Reaktion bzw. Vernetzung mit dem Polyol.

Polyamidimid (PAI) Lacke weisen eine noch höhere Temperaturbeständigkeit im Vergleich zu PEI und Polyester auf, sowie eine zusätzlich verbesserte Widerstandsfähigkeit gegen dielektrisches Versagen bei Hochspannung. Polyamidimide stellen nicht vernetzte Lacksysteme mit überwiegend physikalischer Trocknung dar. Sie werden meist als wenige Mikrometer (μm) dünner Topcoat in Kombination mit ein PEI oder THEIC PE Basecoat eingesetzt (Abbildung 2.20 links) [44].

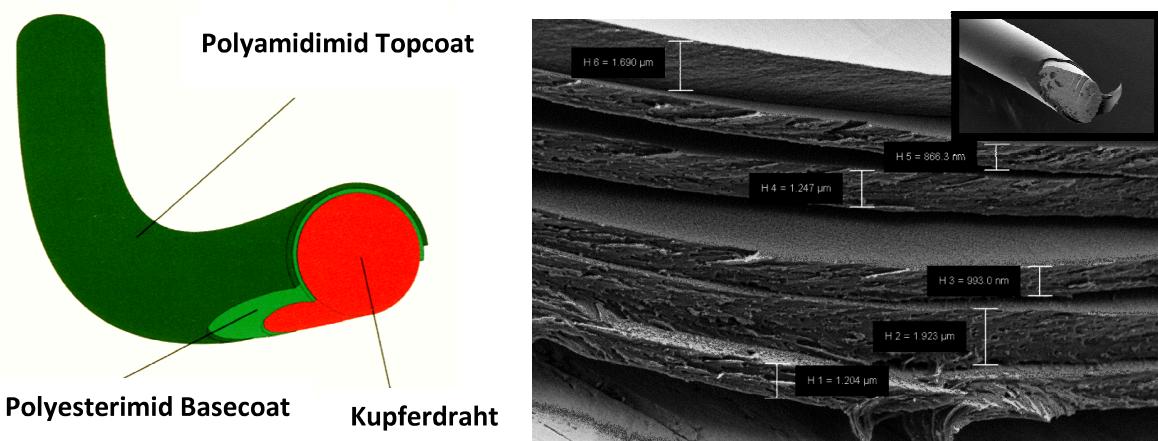


Abbildung 2.20 Links: Aufbau der Lackschicht eines Kupferlackdrahtes für Anwendungen in magnetischen Spulen.
Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schichtenfolge[44].

2.2.1 Polyamidimid für Elektroisolierlacke

Lösemittelbasiertes Polyamidimid für Elektroisolierlacke ist ein pseudothermoplastisches Polymer, das nicht vernetzt ist und vor dem Erreichen der Erweichungstemperatur thermisch zersetzt wird. PAI weist exzellente mechanische, thermische, hervorragende dielektrische und chemische Eigenschaften, sowie sehr gute Abrasionsbeständigkeit auf. PAI ist nicht entflammbar und besitzt als Elektroisolierlack eine Dauergebrauchstemperaturbeständigkeit von über 220°C. Nachteilig sind die schlechtere Haftung auf Kupfer und insbesondere die höheren Rohstoffkosten im Vergleich zu Polyestern und PEI [44, 48, 50].

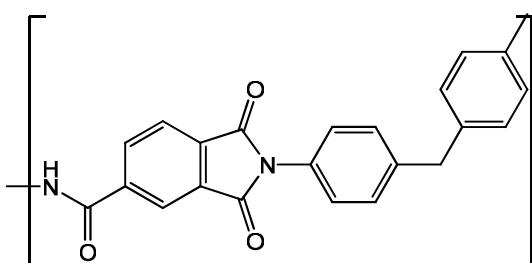


Abbildung 2.21 Wiederholungseinheit des Polyamidimid (PAI).

PAI ist als hochpolares Polymer (Abbildung 2.21) nur in hochpolaren relativ teuren technischen Lösungsmitteln wie N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), N-Ethyl-2-Pyrrolidon (NEP), Dimethyl-Acetamid (DMAc) oder Dimethylformamid (DMF) herstellbar und in Lösung stabil. In Elektroisolierlacken wird NMP als Hauptlösungsmittel eingesetzt, verdünnt mit Naphta, einer Mischung aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Die Mischung verschiedener Lösungsmittel senkt die Viskosität stärker als ein rein hochpolares Lösungsmittel. In zunehmend unpolaren Lösungsmitteln sinkt der hydrodynamische Radius der kolloidal gelösten PAI-Makromoleküle. Außerdem führt eine Mischung von Lösungsmitteln mit variierendem Siedepunkt zu einem kontinuierlicheren Abdunstverhalten während des Einbrennprozesses und verringert somit die Kochneigung des hochpolaren schwer flüchtigen NMP. Aufgrund des überwiegend physikalischen Trocknungsverhaltens bei gleichzeitig sehr hoher Glasübergangstemperatur von ca. 300°C für ausgehärtete Lacksysteme können PAI Lacke als Pseudothermoplasten beschrieben werden. Es handelt sich um lineare, nicht vernetzte Polymere, die sich vor dem Erreichen einer Erweichungstemperatur thermisch zersetzen [50].

Unklar ist inwieweit während des Einbrennprozesses einer PAI-Lackierung bei Temperaturen > 300°C eine Imidisierung verbliebener Amidsäure im Polymer stattfindet bzw. eine Kettenverlängerung durch reaktive Endgruppen. Geringere bzw. schlechte Löslichkeit ausgehärteter PAI Beschichtungen in NMP deuten auf eine Imidisierung während des Einbrennprozesses hin.

Herstellung von PAI

PAI wird kommerziell in zwei Verfahren produziert. Zum einen über die Isocyanatroute und zweitens über die Säurechloridroute, jeweils dargestellt in Abbildung 2.22 und 2.23. Bei beiden Verfahren handelt es sich um eine Polykondensation. In der Isocyanatroute findet eine CO_2 Abspaltung statt, in der Säurechloridroute erfolgt eine Freisetzung von HCl und H_2O .

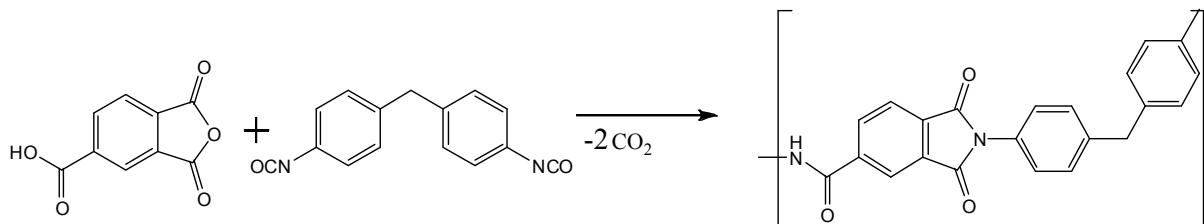


Abbildung 2.22 Synthese von Polyamidimid nach der Isocyanatroute

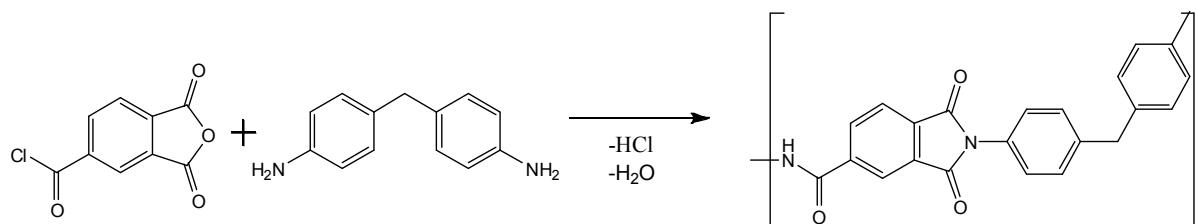


Abbildung 2.23 Synthese von Polyamidimid nach der Säurechloridroute

Beide Syntheserouten zur PAI Herstellung haben spezifische Vor- und Nachteile. Neben den günstigeren Rohstoffen bietet die Säurechloridroute eine einfachere Syntheseführung, bekannte Reaktionsmechanismen und weniger Nebenreaktionen. Der Nachteil dieser Route ist jedoch die Freisetzung von Salzsäure und Wasser, die aus dem Reaktionsgemisch laufend entfernt werden müssen. Verbleibende Salzsäure wirkt stark korrosiv auf Metalloberflächen. Außerdem ist es nach der Säurechloridroute aufgrund der Hydrolyse-Sensibilität des Säurechlorids schwieriger entsprechend hohe Molmassen zu erreichen, was zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führt. PAI nach der Säurechloridroute ist für Anwendungen im Bereich Coatings daher weniger geeignet und wird überwiegend für Bulkmaterialien eingesetzt.

Für Anwendungen im Bereich Coatings hat sich die alternative Isocyanatroute durchgesetzt. Bei dieser erfolgt die Umsetzung aus einem meist aromatischen Diisocyanat und einem Säureanhydrid unter CO_2 Abspaltung. Vorteil ist eine einfacher erreichbare hohe und steuerbare Molmasse. Außerdem kann das Reaktionsprodukt als Lösung des PAI Polymeren in NMP direkt zu einem Lack, etwa Elektroisolierlack weiterverarbeitet werden.

Isocyanatroute

Als erster nutzte Hitachi Chemical die Isocyanatroute zur Herstellung von PAI Harzen. PAI basierte Elektroisolierlacke werden heute überwiegend nach dieser Methode auf Basis des aromatischen Trimellitsäureanhydrid (TMA) und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI) hergestellt [44, 54, 3].

PAI wird hiernach in einer Polykondensationsreaktion aus einem Polyisocyanat, bevorzugt einem Diisocyanat und einem Carbonsäureanhydrid, bevorzugt TMA in einem hochpolaren Lösungsmittel, meistens NMP hergestellt. Die Reaktion wird bei Temperaturen von 45-150°C durchgeführt. Ein langsamer Temperaturgradient ermöglicht eine kontrollierte CO₂ Freisetzung vor dem Viskoitätsanstieg zum Ende der Reaktion. Beendet wird die Reaktion durch einfaches Abkühlen bzw. durch Zugabe eines Quenchers wie z.B.: Wasser, alkoholisches Lösungsmittel oder seltener Amine, Monocarbonsäuren und Lactame.

Während der Mechanismus der Amidbildung bekannt und aufgeklärt ist [50-54, 58-60], ist der Reaktionsmechanismus zur Imidbildung aus einem Anhydrid und einem freien Isocyanat bis heute nicht vollständig geklärt. Die Amidbildung, dargestellt in Abbildung 2.24, erfolgt über Reaktion der freien Carbonsäuregruppe mit einer Isocyanatgruppe unter Ausbildung eines N-Carboxyanhydrids. Dieses reagiert weiter unter Decarboxylierung zum Amid.

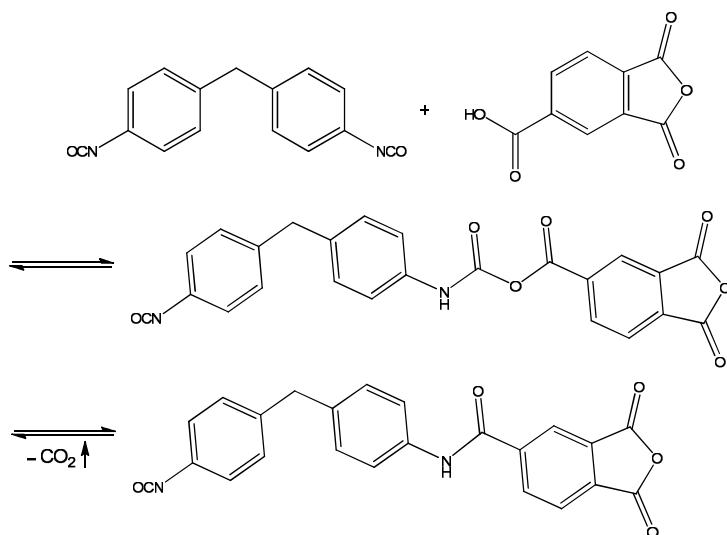


Abbildung 2.24: Bildung einer Amidbindung über ein N-Carboxyanhydrid [61]

Die Imid Bildung erfolgt durch Umsetzung des Anhydrids mit freiem Isocyanat. Zu den ersten vorgeschlagenen Mechanismen gehörte die direkte Reaktion des Anhydrids mit freiem Isocyanat unter Ausbildung eines 7-gliedrigen Übergangszustandes als Zwischenstufe, die unter Decarboxylierung direkt zum Imid führt [50, 75, 76]. Dieser kann jedoch heute ausgeschlossen werden [62, 63].

Entscheidenden Einfluss in der Imid Bildung haben katalytische Mengen Wasser, ohne die die Reaktion, wie in Modellversuchen gezeigt [64], nur sehr langsam und mit geringem Umsatz erfolgt.

Abbildung 2.25 Zeigt einen möglichen Mechanismus zur Imid Bildung. Die Öffnung des Anhydrids kann direkt mit Wasser oder durch das während der Reaktion gebildete aromatische Amin erfolgen. Im Falle der Öffnung des Anhydrids mit Wasser erfolgt die nachfolgende Reaktion mit freiem Isocyanat und bildet ein N-Carboxyanhydrid (Mixed-Anhydrid) mit benachbarter freier Carboxylgruppe. Durch Decarboxylierung des Mixed-Anhydrid entsteht die relativ stabile Amidsäure. Durch Reaktion der Säure Gruppe mit einem weiteren freien Isocyanat wird das Carbonyl-C-Atom aktiviert und eine Cyclisierung mit dem benachbarten Amidstickstoff erleichtert [3, 54-57, 65]. Durch Decarboxylierung wird wiederum ein Amin freigesetzt. Dieses kann wiederum direkt mit einem Anhydrid oder nach Reaktion mit einem Isocyanat über eine Harnstoffstufe zum Imid umgesetzt werden.

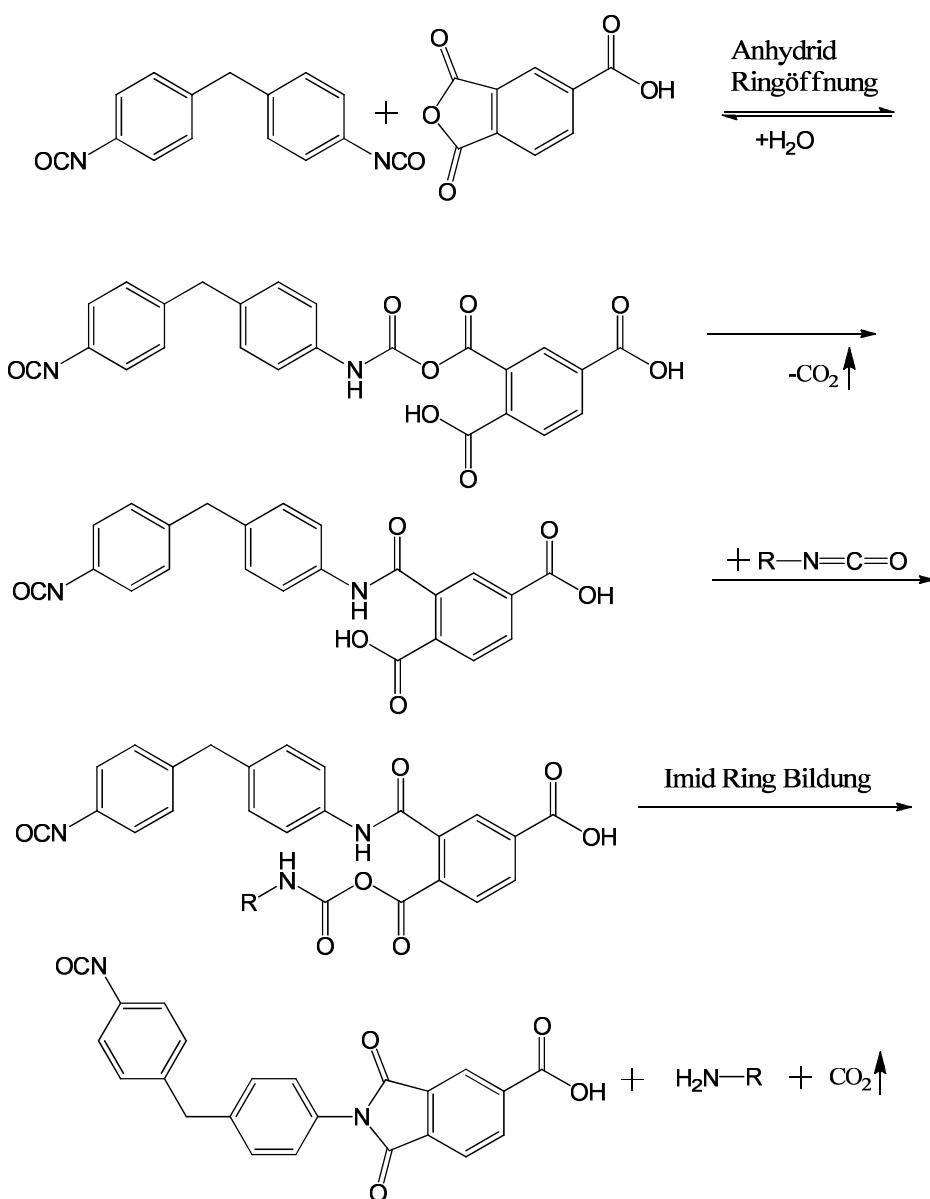


Abbildung 2.25: Möglicher Mechanismus zur Imid Bildung nach der Isocyanatroute.

Die sich ergebene PAI-Polymerstruktur der Diisocyanatroute wurde ausführlich mittels NMR charakterisiert [66-69]. Sie führt zu einer statistischen Verteilung von I-I, A-I und A-A Verknüpfungen [3].

Es sind noch weitere Reaktionen möglich die parallel ablaufen. Durch Reaktion von freiem Isocyanat und Amin entsteht Harnstoff. Dieser kann mit einem Anhydrid wieder zum Imid umgesetzt werden [64]. Entsprechend dem Harnstoff kann auch ein Urethan zum Imid bzw. Amid umgesetzt werden.

Säurechloridroute

Die Reaktion von Trimellitsäurechlorid mit einem Diamin in stöchiometrischen Mengen führt zu einem Poly(amidsäure)amid. Typischerweise wird ein aromatisches Diamin verwendet, wie etwa Diphenyldiamin (Abbildung 2.26). Die Reaktion wird in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie NMP, DMAc oder DMF durchgeführt, bei Reaktionstemperaturen von 0-50°C. Tertiäre Amine werden zum Entfernen des entstehenden Chlorwasserstoffs (HCl) eingesetzt [70]. Hydrolyse des Säurechlorids führt zu einem frühen Kettenabbruch während der Polymerisationsreaktion. Geringe Feuchtigkeit im System ist Voraussetzung zum Erreichen hoher Molmassen von 10.000-50.000 g/mol [3]. Das Anhydrid bildet mit dem Amin eine bis ca. 150°C stabile Amidsäure-Zwischenstufe. Diese kann durch Dehydrierung z.B. bei Temperaturen > 150°C zum Imid umgesetzt werden. Alternativ kann die Dehydrierung durch Zugabe tertiärer Amine oder Anhydride erfolgen [71-74].

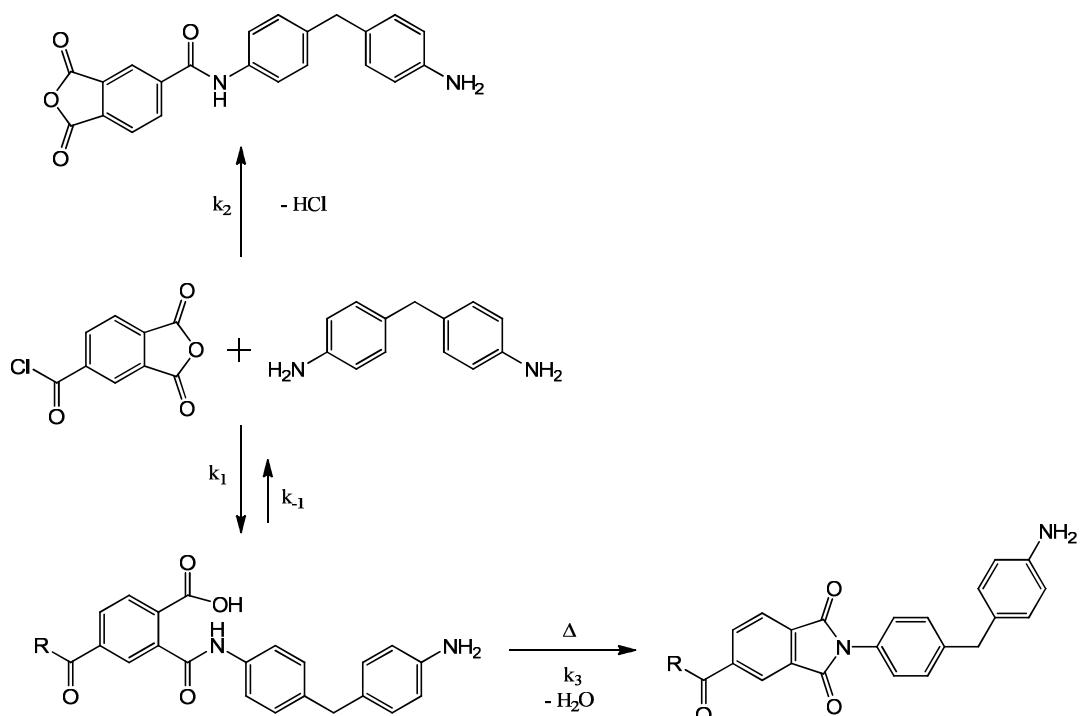


Abbildung 2.26: Reaktionsschema zur PAI Synthese nach der Säurechloridroute.

2.2.2 Polyesterimid für Elektroisolierlacke

Lösungsmittel basierte Polyesterimide (PEI) werden in Phenol bzw. Kresol und aromatischen Kohlenwasserstoffgemischen wie Naphtha als Syntheselösungsmittel hergestellt. PEI ist ein thermisch vernetzendes Polymer für den Einsatz in Elektroisolierlacken und besitzt wie PAI exzellente mechanische, thermische, dielektrische Eigenschaften, Beständigkeit gegenüber kritischen Chemikalien, sowie sehr gute Abrasionsbeständigkeit. Die Eigenschaften entsprechender PEI Systeme liegen nur leicht unter der von PAI Systemen, wie in Tabelle 2.1 dargestellt. Tris-(2-hydroxyethyl) Isocyanurat (THEIC) modifiziertes PEI besitzt als Elektroisolierlack eine Dauergebrauchstemperaturbeständigkeit von 180-200°C. Vorteilhaft gegenüber PAI Systemen ist die bessere Haftung auf Kupfer und insbesondere die niedrigeren Rohstoffkosten [44, 77, 78].

Durch eine THEIC Modifizierung des PEI wird einerseits die Möglichkeit der Verzweigung bzw. Vernetzung des Polymeren gegeben, andererseits erhöht es als Ersatz für das alternativ verwendete Glycerin bzw. Trimethylolpropan (TMP) die Temperaturbeständigkeit [44, 77].

Die Synthese eines PEIs erfolgt zunächst analog einer Polyester Synthese. Die Gesamtheit des Polyolgemisches, typischerweise THEIC und Ethylenglycol, wird mit der Dicarbonsäure Komponente, typischerweise Dimethylterephthalat und Tetra-Butyltitannat als Katalysator für die Umesterung umgesetzt. Als Schleppmittel werden zusätzlich geringe Mengen Kresol bzw. Xylool zugegeben. Bei Temperaturen von 160-240°C erfolgt die Umesterung des Dimethylterephthalat unter Abspaltung von Methanol (Abbildung 2.27). Die Verknüpfung des Dimethylterephthalat mit THEIC bzw. Ethylenglycol erfolgt statistisch.

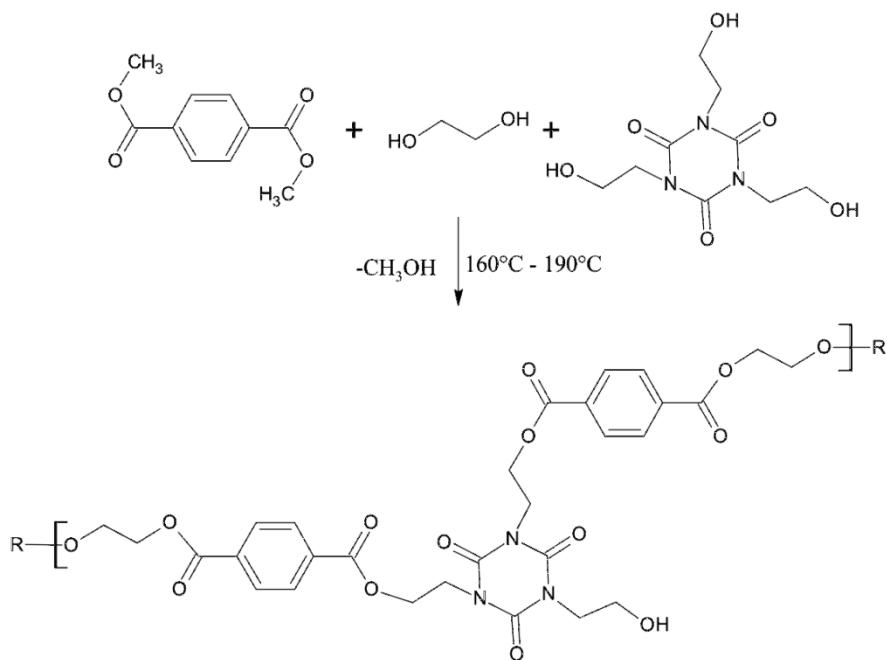


Abbildung 2.27: Umesterungsreaktion als Vorstufe zur PEI Synthese.

Die Herstellung der Dimiddicarbonsäure für die Imid Modifizierung erfolgt „in situ“ wie in Abbildung 2.28 dargestellt. Durch Zugabe von Trimellitsäureanhydrid (TMA) und

4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) bildet sich zunächst die entsprechende Amidsäure, die bei Temperaturen $> 160^{\circ}\text{C}$ unter Imid Ringschluss und Wasserabspaltung zur Dimiddicarbonsäure umgesetzt wird.

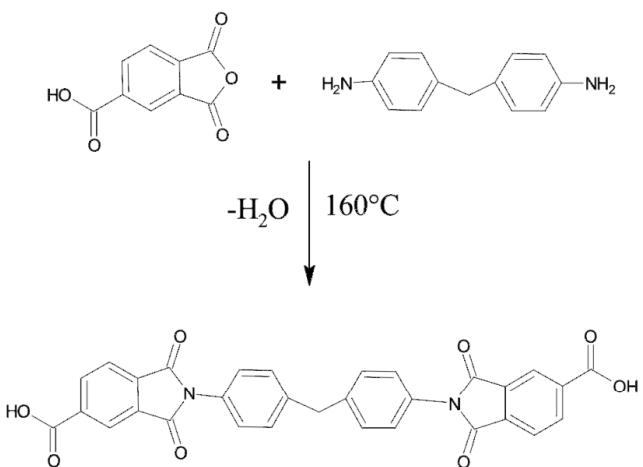


Abbildung 2.28: Bildung der Dimiddicarbonsäure

Die Dimiddicarbonsäure wird bei höheren Temperaturen ab 200°C mit dem Polyester unter Wasserabspaltung zum Polyesterimid umgesetzt (Abbildung 2.29).

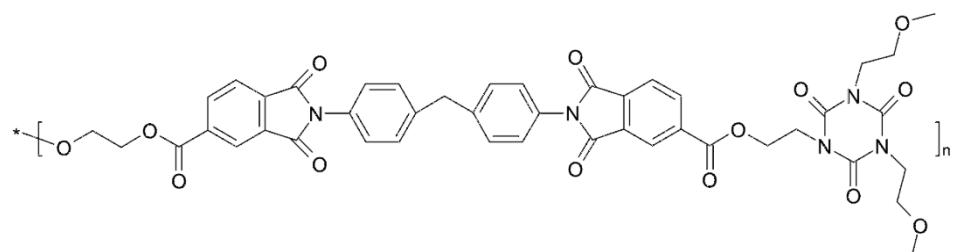


Abbildung 2.29: Polymerstruktur eines PEI

Das Molekulargewicht der Polyesterimid Harze für Elektroisolierlacke liegt typischerweise unter 3000 g/mol. Sie werden mit Kresolen, Phenolen und Kohlenwasserstoffgemischen (Naphtha) auf eine Verarbeitungsviskosität von 200 bis 3000 mPa·s verdünnt. Mit einem Festkörper von ca. 30% und gegebenenfalls der Zugabe weiterer Harze und Additive werden PEI zu Elektroisolierlacken verarbeitet [44].

Unter den Einbrennbedingungen von bis zu 600°C im Inneren des Drahtlackierofens („Substrat Peak Temperatur“ von bis zu 300°C) führt die Tetra-Butyltitananat katalysierte Umesterung unter Abspaltung und verdampfen des Ethylenglycol zur Selbstvernetzung des PEI über die freie Hydroxyl-Gruppe des dreifach funktionellen THEIC. Die Selbstvernetzung bedingt ebenfalls die hervorragenden mechanischen Eigenschaften.

2.2.3 Self-Lubricating Polyamidimid Wire-Enamels

Drahtlacke (Wire-Enamels) mit guten Wickeleigenschaften werden entweder durch das nachträgliche Auftragen einer Wachslösung auf den lackierten Kupferdraht erreicht oder durch den Einsatz von Lacken mit integrierten Gleitmitteln. Inhärent gute Reibungseigenschaften weisen Drahtlacke auf, die auf thermoplastischem Polyamid basieren. Diese erreichen Reibungskoeffizienten μ von 0,17 [33]. Deutlich schlechtere Wickeleigenschaften besitzen konventionelle nicht modifizierte Polyester, Polyurethan, Polyesterimid und Polyamidimiddrahtlackierungen mit Reibungskoeffizienten von bis zu $\mu = 0,33$.

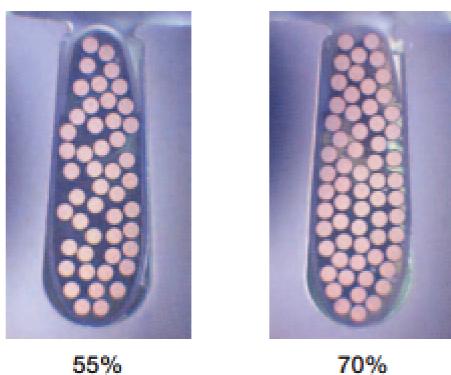


Abbildung 2.30 Vergleich des Raumfüllfaktors in der Nut eines Elektromotors [34].

Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung der Gleiteigenschaften des Polyamidimid-Polymeren für die äußere Drahtlackschicht. Durch verbesserte Oberflächen „Slip“ Eigenschaften (reduzierte Reibung) wird das Einsetzen der Drähte in die Nuten eines Elektromotors erleichtert. Außerdem werden die wicklungsbedingten Beschädigungen der Oberfläche reduziert, sowie der Raumfüllfaktor (Abbildung 2.30) einer elektrischen Spule maximiert und eine kompaktere energieeffiziente Spulenbauweise ermöglicht [34, 44, 45]. Eine typische Drahtlackierung ist insgesamt ca. 15 μm dick und besteht aus ca. 10 Schichten (Abbildung 2.31). Die modifizierte äußerste Schicht kann unter 0,5 μm dünn sein.

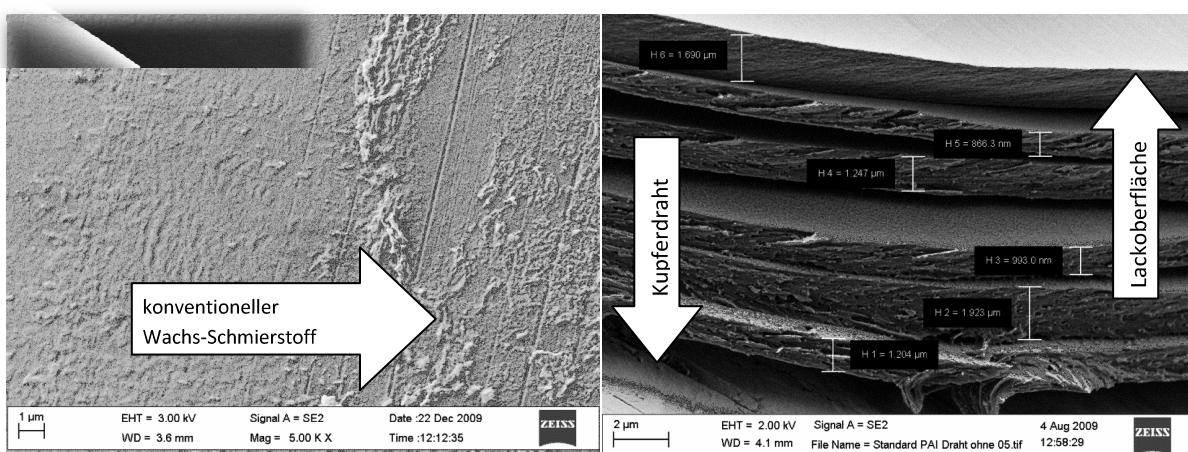


Abbildung 2.31 REM Aufnahmen eines vertikalen Schnittes durch eine Drahtlackierung.

In der Patent Literatur sind bereits Versuche beschrieben, die auf eine Modifizierung verschiedener polymerer Harze mit Siloxanen zur Verbesserung der Gleiteigenschaften abzielen.

Patent [35] beschreibt die Synthese eines Diphenylsilandiol enthaltenden Polyesterharzes mit einem Diphenylsilandiol Anteil von ca. 2 % bzw. 20 %. Bei beiden Konzentrationen wurde eine Erniedrigung des Reibungskoeffizienten auf $\mu = 0,14$ erreicht. Durch den Einsatz von Carboxyethyl-Polydimethylsiloxan wurde eine weitere Absenkung auf $\mu = 0,095$ beobachtet.

Durch den Einsatz von 1,3 bis (4-aminobutyl) Tetramethyldisiloxan und Polydimethylsiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymeren wurde eine Absenkung des Reibungskoeffizienten von Polyhydantoin von $\mu = 0,33$ auf $\mu = 0,165$ bzw. $\mu = 0,127$ erreicht [36].

Patent [33] beschreibt den Einsatz und die Synthese eines Amin modifizierten Polydimethylsiloxan, das als Additiv für Polytrimellitamide dient und den Reibungskoeffizienten für Lackdrähte von $\mu = 0,35$ auf $\mu = 0,14$ senkt.

Bemerkenswert ist, dass alleine durch den 70%igen Ersatz von Trimellitsäureanhydrid durch die aliphatische Adipinsäure eine Verringerung des Reibungskoeffizienten von $\mu = 0,29$ auf $\mu = 0,21$ erreicht wurde [37].

In Patent [38] ist bereits die Synthese von Polyamidimid mit bis-funktionellen Polydimethylsiloxanen zur Steigerung der Temperaturbeständigkeit auf über 300°C beschrieben, es gibt jedoch keine Aussagen über die Reibungseigenschaften der entsprechenden Polymeren.

Eine weitere Methode zur Verringerung des Reibungswiderstandes von Polymeren ist der Einsatz von festen „Schmierstoffen“, insbesondere Graphit, Molybdändisulfid (MoS_2) und PTFE als Feststoff [39, 40, 41, 42, 43]. So wurde etwa für die Kerntechnik ein PTFE-Polyimid Hybrid entwickelt [42], das mit PTFE vergleichbar niedrige Reibungskoeffizienten aufweist.

3 Analytische Grundlagen

3.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM: engl. Atomic Force Microscopy) ist ein Verfahren der Rastersondenmikroskopie (SPM: engl. Scanning Probe Microscopy) zur lateral und vertikal hochauflösenden Oberflächenanalytik an bevorzugt festen Proben. Das Messprinzip beruht auf der Wechselwirkung einer feinen Spitz mit der betreffenden Probenoberfläche. Die Spitz hat typischerweise einen Krümmungsradius von <10 nm bis 100 nm und ist an einem biegsamen Hebelarm (Cantilever) befestigt. Die Auslenkung des Cantilevers wird über einen an der Cantilever Oberfläche reflektierten Laserstrahl registriert. Bei einer Annäherung an die Oberfläche kommt es zur Wechselwirkung durch Oberflächenatome der Probe mit denen der Messspitze an der Unterseite des Cantilevers. Der Cantilever wird über ein Piezoelektrisches-Element in x-y und z-Richtung bewegt. Durch Registrierung des Oberflächenkontaktes und zeilenweises Rastern der Oberfläche kann ein zusammengesetztes digitales Bild der Oberflächentopographie erzeugt werden.

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitz und Oberfläche entstehen im Nahfeld, im Bereich <10 nm. Sie werden durch das Lenard-Jones Potenzial beschrieben (Abbildung 3.01). Dieses setzt sich zusammen aus der Summe der repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen als Funktion des Abstandes der Oberflächenatome zwei sich annähernder Oberflächen. Für Abstände <0,2 nm dominieren die repulsiven Wechselwirkungen, >0,3 nm dominieren attraktive Wechselwirkungen.

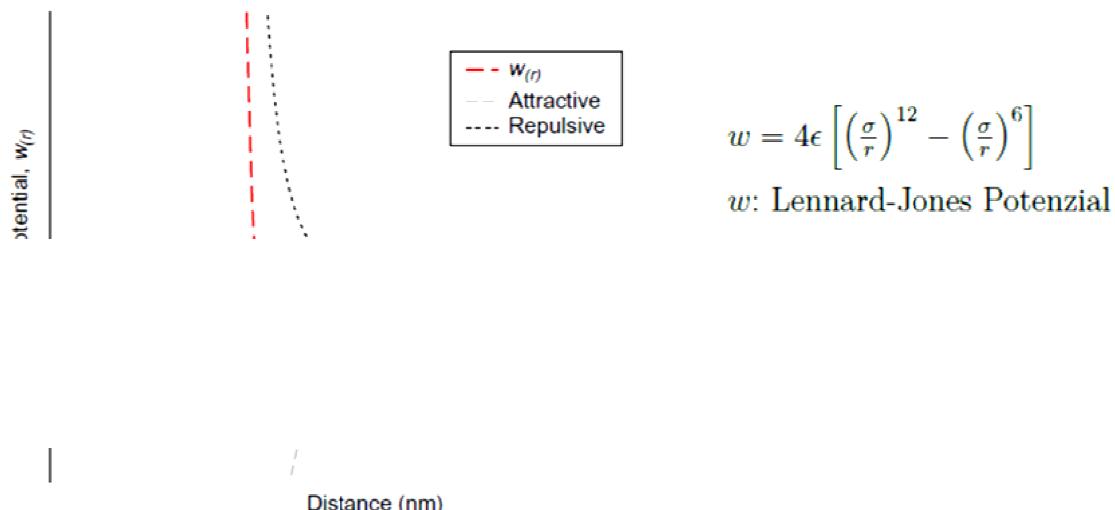


Abbildung 3.01 Lennard-Jones Potenzial für die Wechselwirkung an Oberflächen [80].

3.1.1 Rasterkraftmikroskopie: Tapping Mode®

Tapping Mode AFM (Bruker) ist die meist verwendete Technik im Bereich der Rasterkraftmikroskopie. Diese erfasst die Topographie einer Probenoberfläche mittels minimaler Berührung bzw. minimalem „Klopfens“ der Cantilever Spitze auf der Oberfläche (Abbildung 3.02). Der Cantilever schwingt in einer Resonanzfrequenz kontinuierlich angeregt durch den gekoppelten piezoelektrischen Kristall. Der Kontakt mit der Oberfläche wird durch die Änderung der Oszillationsamplitude im Kontakt mit der Oberfläche registriert [79].

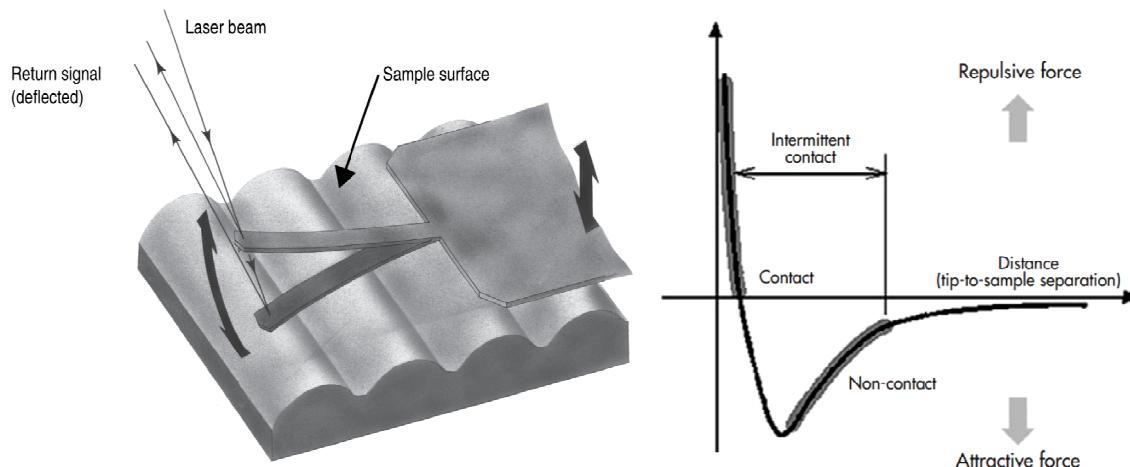


Abbildung 3.02 Links: „Tapping“ Cantilever auf einer strukturierten Probenoberfläche, Rechts: Kraft-Abstands Kurve [79].

Zusätzlich zur Topographie kann aus der Phasenverschiebung zwischen Anregungs- und Antwortfrequenz ein „Phase Imaging“ erfolgen. Die registrierte Phasenverschiebung ist abhängig von den Materialeigenschaften der Substratoberfläche. Der Phasenkontrast korreliert direkt mit der Energiedissipation während des Spitz-Oberflächenkontaktes [83]. Einflussgrößen sind die Materialzusammensetzung und der daraus folgende Kontrast der Adhäsion, Viskoelastizität, E-Modul und Reibungseigenschaften [81]. Der jeweilige Einfluss auf die Phasenverschiebung ist zudem abhängig von der Frequenz des Cantilevers und der Amplitude bzw. der Kraft die durch den Cantilever auf die Probenoberfläche ausgeübt wird [81]. Die Frequenz ist im Tapping Mode durch die Resonanzfrequenz des Cantilevers bestimmt, Amplitude und Kraft sind über Amplitudenspannung und die angelegte Basisspannung (Setpoint) des Piezo Elementes variierbar [83].

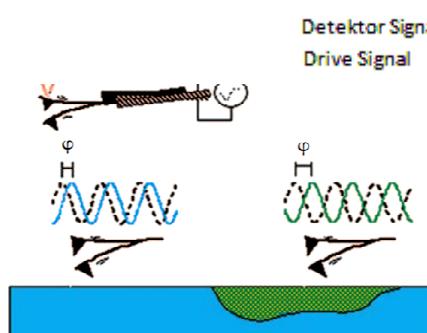


Abbildung 3.03 Prinzip der Phasenverschiebung des AFM Phase Imaging [81].

3.1.2 Rasterkraftmikroskopie: HarmoniX® Mode

HarmoniX Mode AFM (Bruker) ist eine erweiterte Variante der Tapping Mode AFM. Klassische Tapping Mode Cantilever (z.B.: FESP Cantilever) wirken als Tiefpassfilter für Schwingungen oberhalb der Cantilever Resonanzfrequenz. Dies führt bei gewünschter Auswertung der Oberschwingungen (Harmonics) des Cantilevers zu einem schlechten Signal zu Rausch Verhältnis und verhindert eine quantitative Auswertung. Durch den Einsatz des HarmoniX Cantilevers mit versetzt positionierter Spitze (Abbildung 3.04) wird das Signal zu Rausch Verhältnis für eine quantitative Auswertung verbessert [83]. Die 15-20 fach höheren Oberschwingungen ermöglicht ein Abklingen und quantitatives Auswerten der Torsionsschwingung als Kraft-Abstand Kurve zwischen den jeweils nächsten Oberflächenkontakten [83].

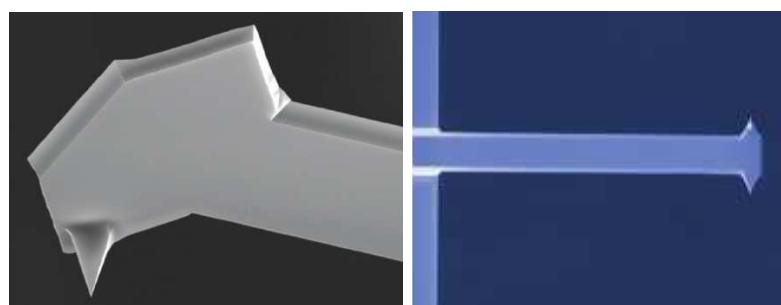


Abbildung 3.04 HarmoniX Cantilever mit versetztem Spitzenansatz [83].

Direkte Online Auswertung der Kraft-Abstand Kurve (Abbildung 3.05) in jedem Messpunkt der gerasterten Oberfläche ermöglicht eine parallele Detektion des E-Modul des Oberflächenmaterials, sowie Adhäsionskraft, Energiedissipation und Deformation.

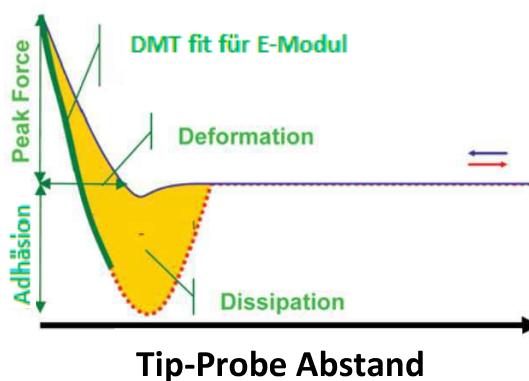


Abbildung 3.05 Kraft-Abstands Kurve für quantitativ mechanische Auswertung [81].

Topographie und Phaseninformation werden entsprechend der klassischen Tapping Mode AFM Analyse ebenfalls erfasst [83]. Modulunterschiede werden für Materialien von 10 MPa bis 10 GPa erfasst. Die absoluten Werte für Adhäsion, Modul, Dissipation und Deformation sind weiterhin abhängig von der Intensität bzw. Kraft des Spitzen-Oberflächenkontaktes. Über eine Kalibrierung auf Normsubstraten sind Absolutwerte zugänglich und eine bedingte Reproduzierbarkeit bei Probenwechsel gegeben.

Das Adhäsionssignal ist wesentlich durch die „Klebrigkeit“ der Oberfläche gegeben. Insbesondere bei weichen Materialien dringt die Spitz e stärker in die Oberfläche ein und löst sich entsprechend später wieder von der Oberfläche. Dies gilt für praktisch alle weichen Materialien, insbesondere auch für polymere Materialien. Wechselwirkungen auf intermolekularer Ebene (Polare-, Dipol-, Induzierte-Dipol-Wechselwirkungen) an der eigentlichen Probenoberfläche haben bei polymeren Materialien nur geringen Einfluss auf das Adhäsionssignal.

3.1.3 Rasterkraftmikroskopie: PeakForce QNM® Mode

PeakForce QNM Mode AFM (Bruker) ist ebenfalls eine Tapping Mode AFM Variante. Die Anregungsfrequenz des Piezo-Elementes liegt jedoch weit unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Das Bruker Dimension Icon moduliert das Z-Piezo bei ca. 1 kHz mit einer Amplitude von ca. 150 nm (0 Kraft Peak/Amplitude ohne Oberflächenkontakt). Im Oberflächenkontakt wird die Amplitude auf eine Maximalkraft PeakForce (Auslenkung des Cantilever) beschränkt (siehe Abbildung 3.06). Die Resonanzfrequenz eines entsprechenden Cantilevers liegt typischerweise bei 70 kHz (Bruker Scan Asyst Cantilever). Das Abklingen der Resonanzfrequenz des Cantilever nach Kontaktverlust mit der Oberfläche ermöglicht ein quantitatives Auswerten der Kraft-Abstand Kurve entsprechend dem HarmoniX Mode (Abbildung 3.05) [84]. Aufgrund der niedrigeren Piezoresonanzfrequenz sind hochauflösende AFM Analysen deutlich langsamer im Vergleich zur HarmoniX Analyse.

Analog zu HarmoniX ist die simultane Aufnahme absoluter Werte für Adhäsion, Modul, Dissipation und Deformation möglich. Zusätzlich kann das Peak Force Signal erfasst werden. Nicht möglich ist eine Erfassung der Phasenverschiebung (Phase Imaging). Der Cantilever wird nicht kontinuierlich in seiner Resonanzfrequenz angeregt. Modulunterschiede werden für Materialien von 1 MPa bis 100 GPa erfasst, die gesamte Modulbreite ist jedoch nur mit unterschiedlichen Cantilevern zugänglich. Es gelten die gleichen Einschränkungen entsprechend HarmoniX, insbesondere für das Adhäsionssignal [84, 81].

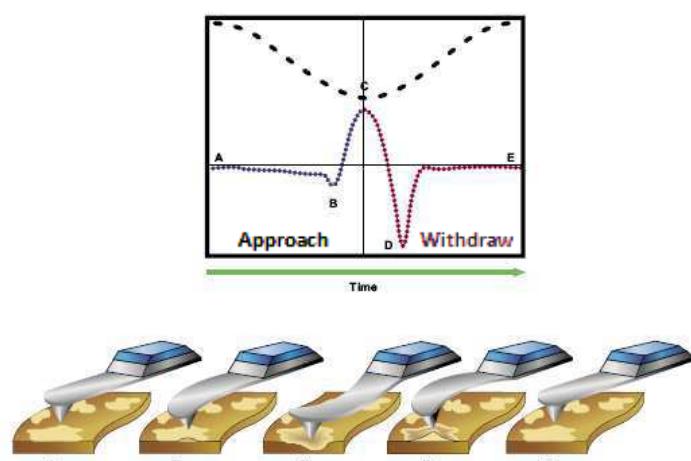


Abbildung 3.06 Kraft-Abstands Kurve für eine quantitativ mechanische Auswertung [83]

A: freier Cantilever; B: Cantilever „Snap in“; C: „PeakForce“; D: „Snap out“; E: freier Cantilever

3.1.4 Rasterkraftmikroskopie: FastScan®

Grundlage der FastScan Technik ist ein Cantilever mit besonders hoher Resonanzfrequenz (1.3 MHz Abbildung 3.07) und ein Piezo basierter AFM Scanner mit sehr hoher X-Y sowie Z-Bewegungs-Geschwindigkeit. Zusätzlich weist der Scanner sehr niedriges Rauschen ($X-Y \leq 0,20 \text{ nm}$ bis $2,5 \text{ kHz}$; $Z \leq 30 \text{ pm}$ bis 625 Hz) für die X-Y und Z Bewegung auf. Voraussetzung ist ein Piezo basierter Scanner mit sehr hohen Resonanzfrequenzen ($X-Y: 2,70 \text{ kHz}$ und $Z: > 50 \text{ kHz}$). Dies ermöglicht sowohl Topographie und Phase Imaging im Tapping Mode als auch PeakForce QNM Analysen mit sehr hohen Scanraten (20 bis 100Hz). Hochauflösende AFM Analysen sind in wenigen Sekunden zugänglich.

Zusätzlich kann die Tapping Frequenz insbesondere während einer PeakForce QNM Analyse in einem weiten Frequenzbereich manuell variiert werden [85, 86]. Dies ermöglicht prinzipiell die Erfassung und Darstellung frequenzabhängiger mechanischer Eigenschaften der Probenoberfläche.

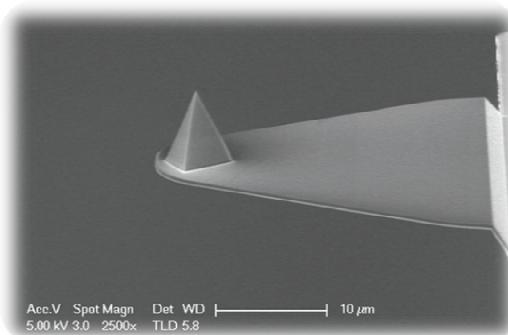


Abbildung 3.07 FastScan AFM Cantilever mit ca. 1,3 MHz Resonanzfrequenz [85]

3.2 Rasterelektronenmikroskopie und Focused Ion Beam

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM: engl. Scanning Electron Microscopy) ist eine schnelle und einfache Methode zur Oberflächenanalyse fester Materialien. Dargestellt werden Oberflächentopographie und Materialkontraste. Das Darstellungsprinzip beruht auf einem fokussierten rasternden Elektronenstrahl, der im Hochvakuum auf die Probenoberfläche trifft und Sekundärelektronen freisetzt. Der Elektronenstrahl wird mittels Feldemissionselektronenquelle im Hochvakuum ($< 10^{-7}$ mbar) erzeugt und mittels Gegenanode beschleunigt (Abbildung 3.08 (a)).

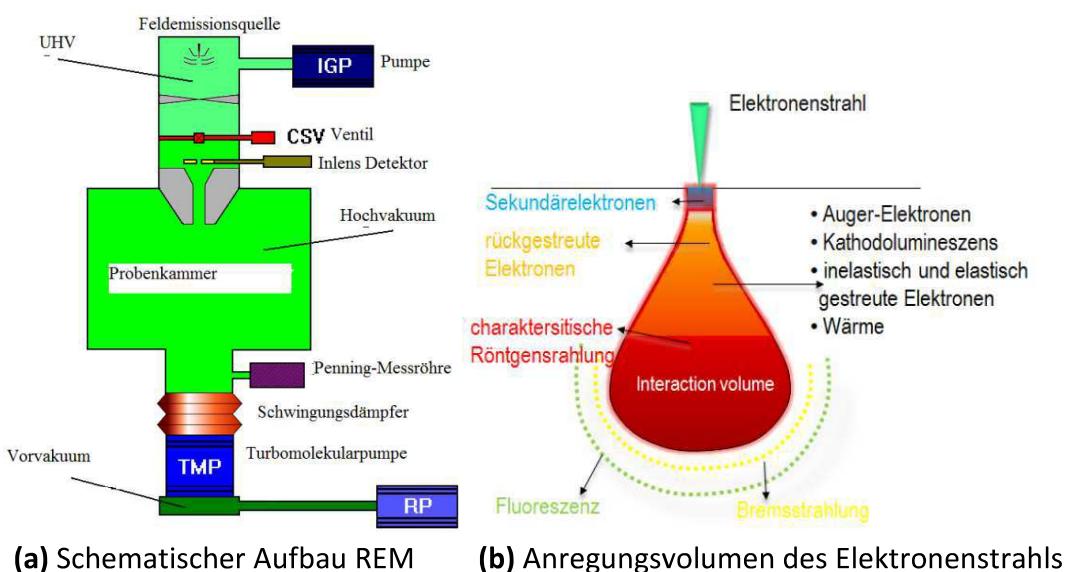


Abbildung 3.08 Schematische Darstellung zur Rasterelektronenmikroskopie [87].

Der auftreffende Elektronenstrahl wechselwirkt mit der Probenoberfläche und setzt entsprechend Sekundärelektronen bzw. Rückstreuerelektronen in den oberen 5-50 nm frei (Abbildung 3.08).

Der Inlens Detektor nutzt insbesondere die bei niedrigeren Elektronenstrahlenergien aus oberflächennahen Schichten emittierten Sekundärelektronen und ermöglicht eine schnelle Aufnahmen der Oberfläche ohne starken Untergrundeinfluss. Der seitlich montierte SE2-Detektor erfasst zusätzlich Rückstreuerelektronen. Dies ermöglicht die Erfassung von Tiefeninformation aus dem Material, gleichzeitig erfolgt auch eine bessere Darstellung der Oberflächentopographie.

Mittels SEM können Oberflächen elektrisch leitfähiger Proben bis zu einer lateralen Auflösung von ca. 1-2 nm erfasst werden. Proben mit nicht ausreichender Oberflächenleitfähigkeit, insbesondere Polymere Materialien können mittels einer wenige Nanometer dünnen Gold-Sputter-Schicht ausreichend leitfähig präpariert werden.

Entsprechend hohe Energien des Elektronenstrahls können in temperatursensitiven Materialien zu Schädigungen und Materialveränderungen führen.

3.2.2 Focused Ion Beam (FIB)

Der Focused Ion Beam (FIB) basiert auf einem Gallium oder Helium Ionenstrahl und ermöglicht einerseits entsprechend dem SEM eine Darstellung von Oberflächen, andererseits ermöglicht die höhere kinetische Energie des Ionenstrahls einen gezielten Materialabtrag bzw. ein schneiden in die Oberfläche. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Focused Ion Beam Schnitte wurde an einem Carl Zeiss Crossbeam Neon 40 durchgeführt.

3.3.3 Energiedispersiv Röntgenemissions-Spektroskopie (EDX)

Der Primärelektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops führt zur Freisetzung von kernnahen Elektronen (Abbildung 3.08). Beim Zurückfallen der Elektronen aus höheren Energieniveaus werden elementspezifische Röntgenstrahlen emittiert. Der Großteil der detektierten Röntgenstrahlen wird in tieferen Schichten (tiefer 300 nm) freigesetzt, wie in Abbildung 3.08 dargestellt.

In wenigen Nanometer dünnen Lamellen kann mittels EDX eine räumliche Auflösung von wenigen Nanometern erreicht werden, in Bulkmaterialien hat das Anregungsvolumen abhängig von der Anregungsspannung des Primärelektronenstrahls einen Durchmesser $> 1\mu\text{m}$.

Für EDX Analysen wurde ein UltraDry Silicon Drift X-ray Detektor von Thermo Scientific genutzt, mit einer Beschleunigungsspannung von typischerweise 5.0 kV .

3.3 Bestimmung des Reibungswiderstandes

3.3.1 Linear-Tribometer für Flächensubstrate

Die Reibungsprüfung im Labormaßstab erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 8295 [88] in abgewandelter Ausführung mit dem Reibungsprüfgerät Thwing Albert FP-2250 der Firma Rycobell (Abbildung 3.09). Der apparative Aufbau ermöglicht zudem Flächenpressung, Temperatur, sowie relative Gleitgeschwindigkeiten zu variieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden mit einem Standardprüfschlitten mit einer quadratischen Auflagefläche von 40 cm^2 durchgeführt. Die moderate Flächenpressung betrug 49 mN/cm^2 . Die Gleitgeschwindigkeit betrug 100 cm/min über eine Prüfstrecke von 12 cm . Der Prüfschlitten wurde mit der lackierten Aluminiumfolie der zu prüfenden Beschichtung bespannt und jeweils als erstes der kinetische Gleitreibungskoeffizient Beschichtung gegen Stahl (Polymer/Stahl) und anschließend Beschichtung gegen Beschichtung auf Glas (Polymer/Polymer) in einer Mehrfachbestimmung gemessen.

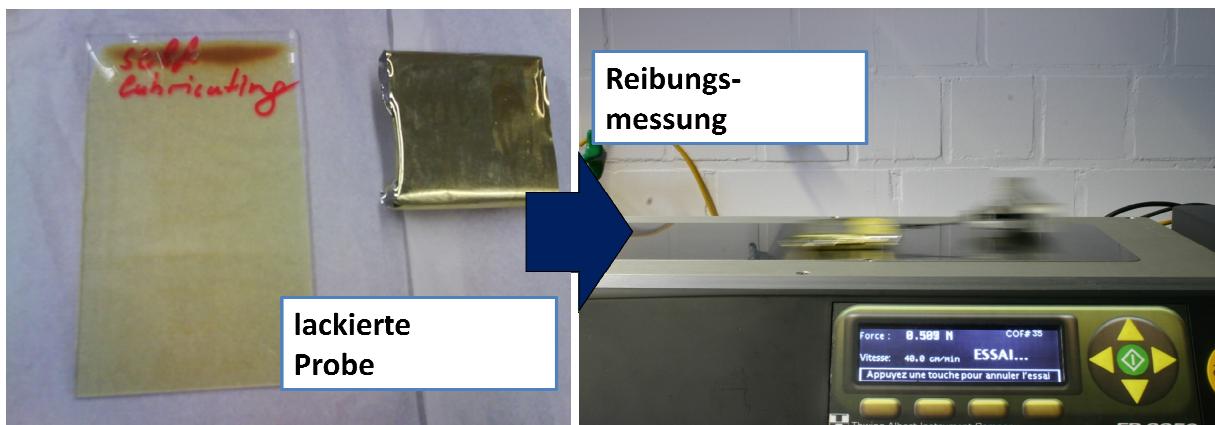


Abbildung 3.09 Links: lackierte Glasplatte als Prüffläche und lackierte zugeschnittene Aluminiumfolie als Gegenkörper für Reibungsprüfung;
Rechts: Reibungsprüfung Polyamidimid auf Stahl mit Thwing Albert FP-2250.

3.3.2 Linear-Tribometer für lackierte Kupferdrähte

Die Reibungsprüfung Draht/Stahl wurde gemäß DIN EN 60851 durchgeführt. Der Draht wird über Umlenkrollen doppelt unter einem Gegenkörper mit definiertem Gewicht bei konstanter Geschwindigkeit gezogen. Die Auflagekraft des Gegenkörpers beträgt 2,50 N bei einer Drahtzuggeschwindigkeit von 0,25 m/s. Dies entspricht der Prüfanordnung eines Linear-Tribometers. Die Reibungsprüfung ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

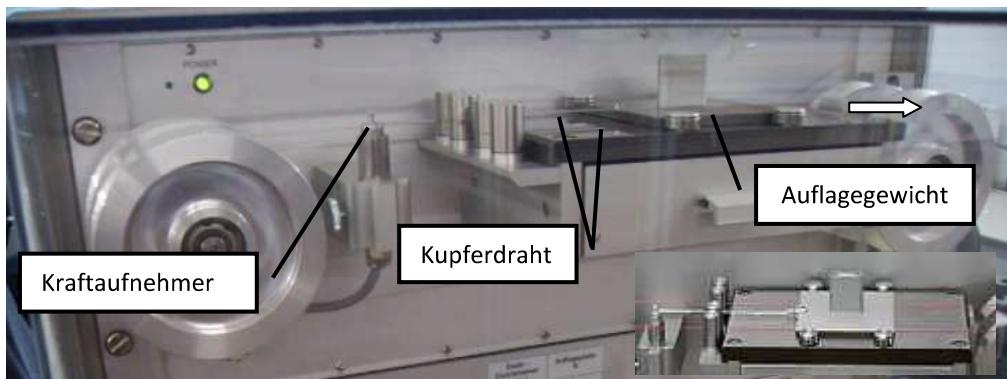


Abbildung 3.10 Reibungsprüfung für lackierte Kupferdrähte gemäß DIN EN 60851 [106].

3.4 Gelpermeationschromatographie

Gelpermeationschromatographie (GPC) dient zur Bestimmung des hydrodynamischen Volumens von Makromolekülen und kolloidal gelösten Partikeln in Lösung. Entsprechend kann für Polymere in Lösung die Molmasse bzw. die Molmassenverteilung (Gewichtsmittel M_w / Zahlenmittel M_n / Zentrifugalmittel M_z) ermittelt werden. Die Molmassenbestimmung erfolgte Polystyrol (PS) analog.

Die Messungen erfolgten in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) bei 25°C. Entsprechende Lackproben wurden in DMAc hochverdünnt und mittels μ m Spritzenfilter filtriert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Blockcopolymere aus hochpolaren PAI und hoch unpolarem PDMS sind prinzipiell nicht für beide Polymer-Segmente im Theta-Zustand löslich. Vielmehr ist in dem verwendeten hochpolaren Laufmittel DMAc ein aggregieren der Copolymeren über die PDMS-Segmente zu erwarten. Die Blockcopolymere liegen entsprechend als kolloidale Lösung bzw. Emulsion vor. Das detektierte hydrodynamische Volumen bzw. die Molmasse sollte demnach deutlich größer sein, als der reale Wert entsprechend der Molmasse der Blockcopolymeren.

4 Verwendete Chemikalien und Geräte

4.1 Chemikalien

Tabelle 4.1 Verwendete Chemikalien (Lz.: Lieferzustand)

Name	Abkürzung	Reinheit
4,4'-Methylenbis(Phenyl Isocyanat)	MDI	Lz.
Trimellitsäureanhydrid	TMA	Lz.
n-Methyl-2 Pyrrolidone	NMP	Lz.
α -MonoHydroxalkyl terminierte PolyDimethylsiloxane		Lz.
lineare hydroxylfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
α -MonoDiHydroxalkyl terminierte PolyDimethylsiloxane		Lz.
lineare hydroxylfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
α - ω -Anhydrid terminierte PolyDimethylsiloxane		Lz.
lineare hydroxylfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
α - ω -Aminopropyl terminierte PolyDimethylsiloxane		Lz.
lineare aminopropylfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
AminopropylMethylsiloxane-Dimethylsiloxane Copolymers		Lz.
lineare aminopropylfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
MethylHydrosiloxane-Dimethylsiloxane		Lz.
lineare methylHydrosiloxanfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
α - ω -Vinyl terminierte PolyDimethylsiloxane		Lz.
lineare vinylfunktionelle PDMS variierender Segmentlänge:		
Pt-Komplex basierter Katalysator	Aktivität-Raumtemperatur	
Pt-Komplex basierter Katalysator	Aktivität-Temperatur 50-130°C	
Stabilisator: Polyether-PDMS Copolymer	PE-PDMS	
Konventioneller Polyamidimid Lack (FK: 30%; in NMP/Naphtha)	PAI-Standard	

4.2 Geräte

Rasterkraftmikroskopie

Dimension Icon der Bruker Corporation (vormals Veeco Instruments Inc.)

Rasterelektronenmikroskopie

Neon40 FE-SEM CrossBeam® von Zeiss.

Probenvorbereitung: Sputtercoater SCD 500 von Firma Bal-Tec.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX): UltraDry Silicon Drift Detector von Thermo Scientific.

Infrarot Spektroskopie

ATR-IR: Alpha FT-IR Spektrometer Platinum ATR von Bruker Optics.

Differential Scanning Kalorimetrie

DSC von Thermo Fischer Scientific.

Gradientenofen

Gradienten-Ofen PT-2610 von Byk Gardner.

Kontaktwinkel Bestimmung

Kontaktwinkelmessgerät G10: Topfenkonturanalyse System G10 von KRÜSS Advanced Surface Science.

Rheologie

Rotationsrheometer: Rheologica StressTech.

5 Synthese Endgruppenmodifizierter Polyamidimide

Die Senkung des Gleitreibungswiderstandes erfordert sowohl einen hohen E-Modul als auch gleichzeitig eine niedrige Kohäsionsenergie der gleitenden Werkstoffe (Gleichung 2.10). Beide Eigenschaften sind insbesondere für Polymere meist gegenläufig. Die Kombination eines harten Grundkörpers mit einer leicht scherenden Zwischenschicht führt zu einer Reduzierung der realen Kontaktfläche (Gleichung 2.05 und 2.10) bei gleichzeitig niedriger Scherfestigkeit dominiert durch die niedrige Kohäsionsenergie der Grenzschicht (siehe Abbildung 5.01).

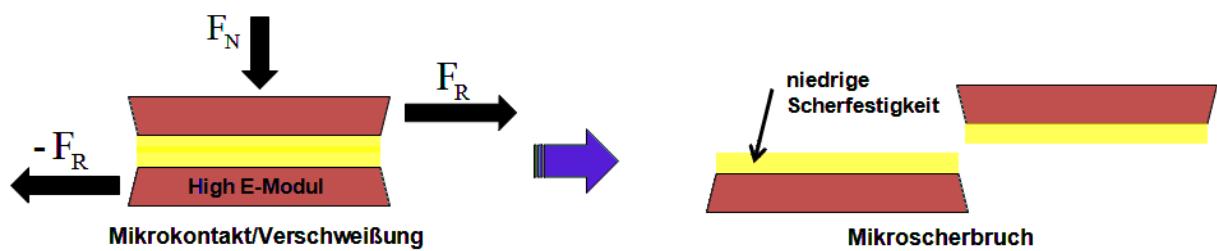


Abbildung 5.01 Kombination eines harten Grundkörpers mit einem leicht scherenden Zwischenstoff.

Blockcopolymerne bieten die Möglichkeit diese Eigenschaften in einem Copolymeren zu kombinieren. Über die Kombination eines harten meist polaren Polymersegmentes, das die dominierende Matrix der Beschichtung bildet, mit einem unpolaren Polymer-Segment niedriger Scherfestigkeit, werden in Blockcopolymeren die gewünschten Eigenschaften kombiniert. Die Unverträglichkeit der unpolaren Polymer-Segmente in der polaren PAI-Matrix bedingt die Orientierung oder Phasenseparation der unpolaren Segmente mit niedriger Scherfestigkeit an der Oberfläche der Polyamidimid Beschichtung.

Über das Absenken der Wechselwirkungen an der Oberfläche kann eine Reibungsreduktion erzielt werden. Zusätzlich wird eine Oberflächenschicht mit niedriger Scherfestigkeit erzeugt.

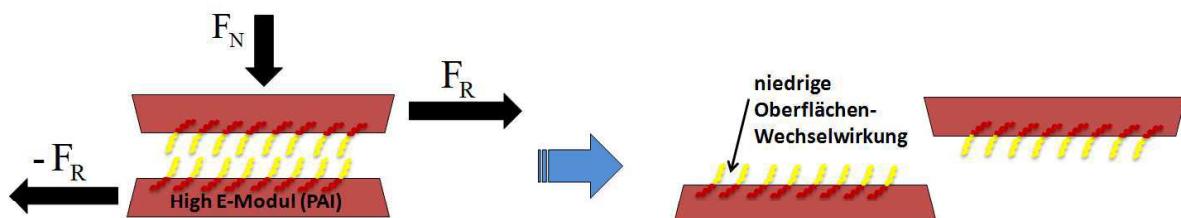


Abbildung 5.02 Anreicherung unpolarer Polymer-Segmente an der Beschichtungsoberfläche.

Variation der Polymerstruktur und Segmentauswahl

Für die Modifikation der Polyamidimide wurde die Art des unpolaren Polymer-Segments variiert, in Kombination mit drei unterschiedlichen Polymer-Architekturen. Zusätzlich wurde die Segmentlänge der unpolaren Präpolymere variiert.

In Abbildung 5.03 sind exemplarisch die verwendeten unpolaren Verbindungen aufgeführt. Dabei kommt insbesondere den PDMS-Verbindungen eine Sonderrolle zu. Aufgrund der Flüssigkeitseigenschaften der PDMS-Präpolymere besitzen diese in Reinform bei Raumtemperatur eine besonders niedrige Scherfestigkeit. Besonders niedrige Oberflächenwechselwirkung wird durch perfluorierte Verbindungen erzeugt. PTFE weist dementsprechend eine sehr niedrige Oberflächenspannung auf.

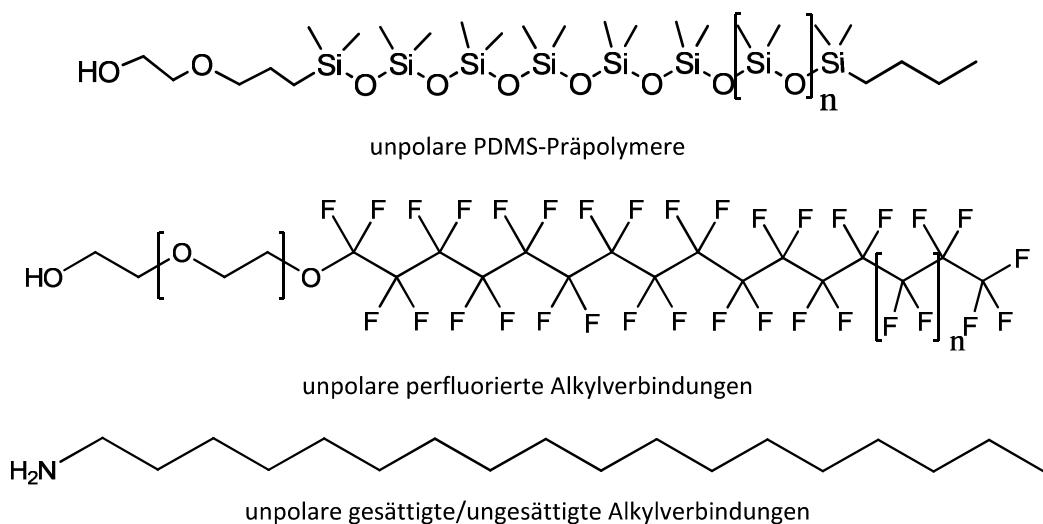


Abbildung 5.03 Exemplarische Auswahl der verwendeten unpolaren Verbindungen.

Zusätzlich zur Variation der verwendeten Segmente wurde die Polymerstruktur variiert. In Abbildung 5.04 sind die Endgruppen-, Seitengruppen- und Hauptketten-Modifikation exemplarisch dargestellt.

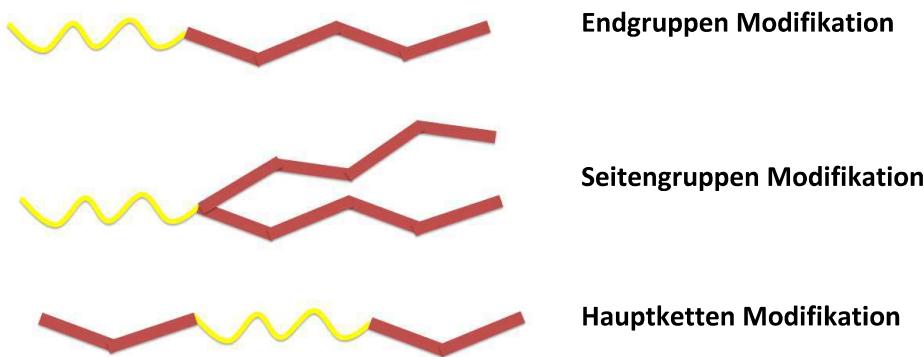


Abbildung 5.04 Variation der Polymerstruktur.

Festschmierstoffe

Zusätzlich zu der Modifikation des PAI-Polymeren mit unpolaren Polymer-Segmenten wurden auch Versuche mit Festschmierstoffen in PAI Lacken durchgeführt. Dabei wurde unter anderem Molybdändisulfid (MoS_2), Wolframsulfid (WS_2), PTFE und Graphit verwendet. Die erzielte Reduktion des Reibungskoeffizienten bleibt gering und wird daher in folgenden Versuchen nicht weiter verfolgt. Exemplarisch sind in Abbildung 5.05 links die ermittelten Reibungskoeffizienten für verschiedene Festschmierstoffe dargestellt. Die Pigmentvolumenkonzentration (PVK: Volumen(Feststoff)/Volumen(Feststoff+Polymer)) beträgt jeweils 35% in der ausgehärteten Beschichtung.

In Abbildung 5.05 rechts ist eine Konzentrationsreihe für den Festschmierstoff WS_2 dargestellt. Bei einer PVK von 100% wurde der reine Festschmierstoff auf eine bestehende PAI Beschichtung aufgebracht. Für 0% bis 35% wurden entsprechende Mengen mittels Ultra Turaxx in einen konventionellen PAI Lack (PAI 595/30 DuPont) eingearbeitet und entsprechend den konventionellen PAI Lacken appliziert und analysiert (Kapitel 6, 7). Der maximale Festschmierstoff Gehalt in PAI Lacken beträgt ca. 35%. Bei einer PVK > 35% steigt die Viskosität sehr stark an.

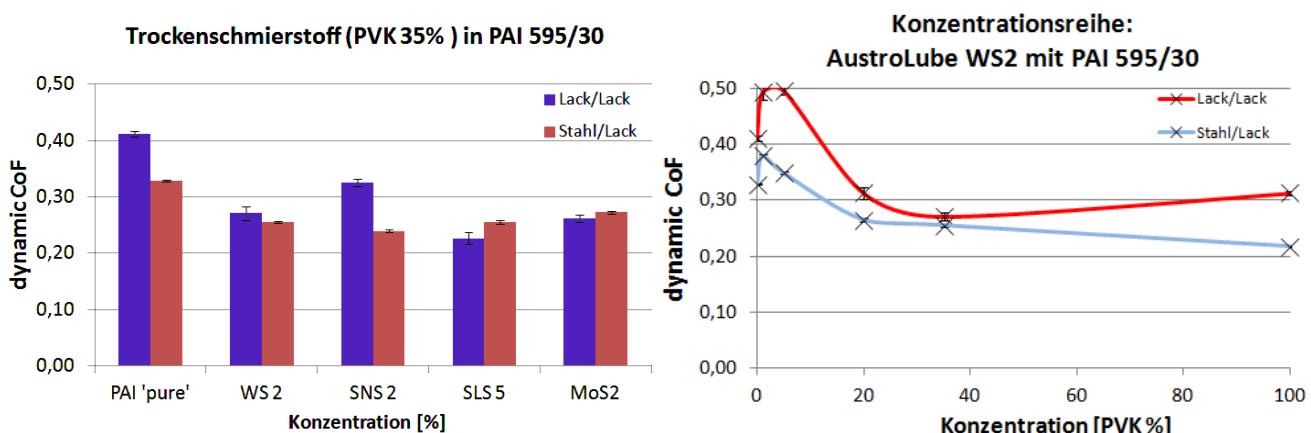


Abbildung 5.05 Reibungskoeffizienten Festschmierstoff inkorporierter PAI Lacke in Laborversuchen.

PAI 'pure' ist ein reiner PAI Lack ohne reibungsreduzierende Zusätze oder Nachbehandlung. MoS_2 ist ein Molybdändisulfid (MoS_2), WS 2, SNS 2, SLS 5 sind verschiedene Wolfram, Zinn, Zink und Bismut basierte Metallsulfide die technisch als Festschmierstoffe angewendet werden. Diese wurden von der Chemetall Austria zur Verfügung gestellt.

Die geringe Reibungsreduktion entspricht den Erwartungen aus der Theorie der Festschmierstoffe. Diese sind grundsätzlich für die Schmierung von Reibkontakte gut geeignet, insbesondere bei sehr hohen Flächenpressungen. Festschmierstoffe benötigen jedoch viele Einlaufzyklen. Der reibbelastete Oberflächenkontakt muss vielfach wiederholt belastet werden damit eine Transferschicht gebildet werden kann. In dieser bewirken die ausgerichteten lamellaren Partikel ein leichtes Abgleiten der Oberflächen aufgrund der geringen Scherfestigkeit zwischen den einzelnen Partikel-Schichten. In der Anwendung an einmalig belasteten Kupferdrähten findet dieser Prozess jedoch nicht statt.

5.1 Synthese von Polyamidimide-PDMS Blockcopolymeren (PAI-PDMS)

PAI-PDMS Blockcopolymer Synthese

Monohydroxyalkyl-terminiertes PDMS bzw. Dihydroxyalkyl-terminierte PDMS-Präpolymere (Abbildung 5.02) wurden verwendet wie vom Lieferanten (ABCR Gelest) erhalten, 4,4'-Methylen-bis(phenyl isocyanat) (MDI), Trimellitsäureanhydrid (TMA), N-methyl-2-Pyrrolidon (NMP) und Xylol (Isomerenmischung) wurden verwendet wie von VWR bezogen.

Die Reaktion wird unter konstantem Stickstoff (N_2)-Gasstrom in einem 1L Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Ankerrührer durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wird über ein geheiztes Ölbad kontrolliert.

Die Reaktion erfolgt in 2 Stufen. Zunächst werden die gesamte Menge Xylool und MDI im Reaktionsgefäß vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erhitzt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Hydroxyalkyl-terminierten PDMS durch stetiges Zutropfen über einen Zeitraum von 15-30 Minuten. Die Reaktionstemperatur wird auf 90 °C erhöht und für 1 Stunde gehalten. Hier erfolgt die Anbindung des Hydroxyalkyl-terminierten PDMS-Präpolymeren an MDI über eine Urethanbindung wie in Abbildung 5.03 dargestellt. Durch den Einsatz eines hohen Überschusses MDI wird die Bildung von PDMS-MDI-PDMS Trimeren unterdrückt.

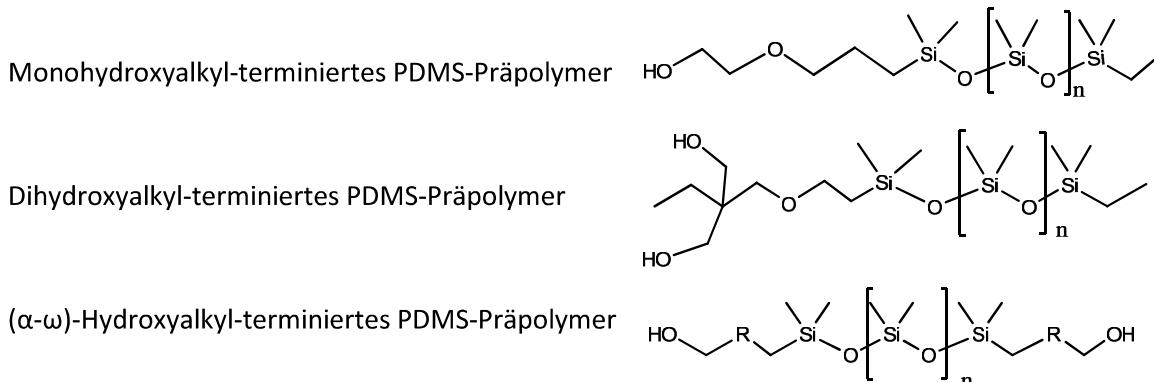


Abbildung 5.02 OH terminierte PDMS-Präpolymere.

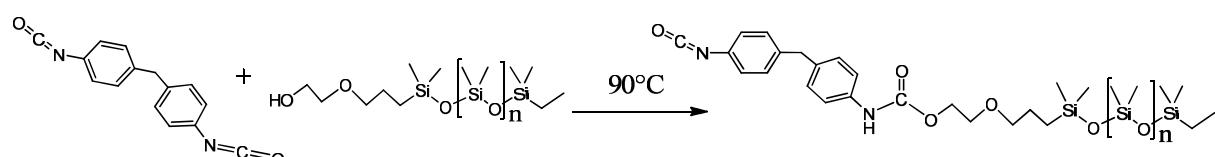


Abbildung 5.03 Schema: Kopplung eines Hydroxyalkyl-termierten PDMS-Präpolymer an MDI via Urethanbindung.

Die Reaktionstemperatur wird anschließend wieder auf 45 °C gesenkt und die Gesamtmenge NMP zugegeben. Die TMA Zugabe erfolgt entsprechend portionsweise bei 45 °C. Die Reaktionstemperatur wird unter starkem Rühren für eine Stunde bei 50°C gehalten. Danach wird die Reaktionstemperatur kontinuierlich über 3,5 Stunden auf maximal 120°C erhöht.

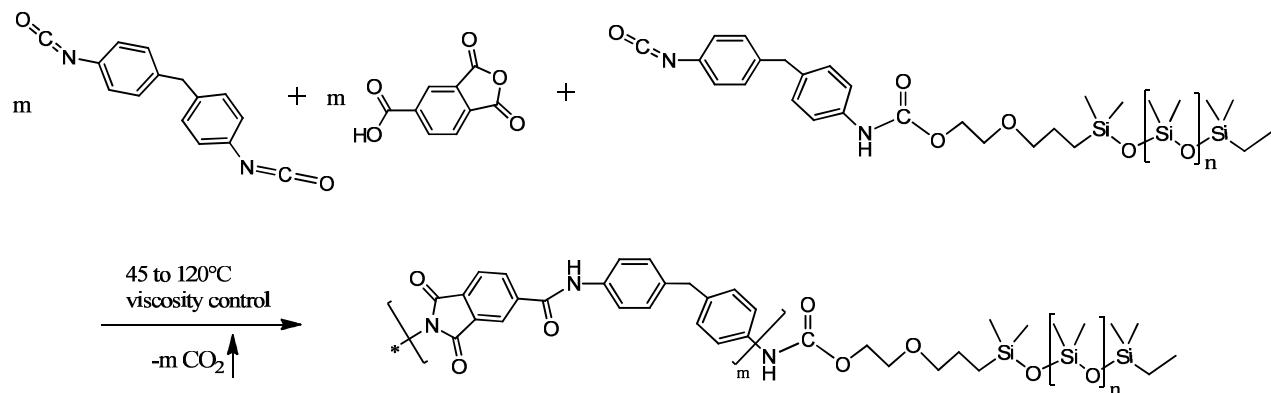


Abbildung 5.04 Schema: PAI-PDMS-Blockcopolymer Synthese.

Die Reaktionsmischung wird bei 120 °C gehalten bis durch den Molmassenanstieg eine Viskosität von 5 Pa*s (30 °C) erreicht wurde (Abbildung 5.04). Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels Kegel Platte Rheometer (Rheologica StressTech) bei 30°C und einer Scherrate von 110 s^{-1} . Die Umsetzung des Isocyanat kann über ATR-IR spektroskopische Verfolgung der NCO-Streckschwingung bei 2260 cm^{-1} erfolgen. Die Intensität sinkt kontinuierlich. Zum Ende der Reaktion steigt die Viskosität stark an und der Isocyanat Peak verschwindet vollständig (Abbildung 5.05).

Während der Reaktion erfolgt ein Farbwechsel von farblos zu gelb nach der TMA Zugabe. Mit fortschreitender PAI Bildung wird die Reaktionsmischung rot bis dunkelbraun.

Die Wahl des Hydroxyalkyl-funktionellen PDMS-Präpolymeren bestimmt die Struktur des gebildeten Blockcopolymeren. Monohydroxyalkyl-terminiertes PDMS führt zu Endgruppen modifiziertem PAI-PDMS Copolymer, dihydroxyalkyl-terminiertes PDMS-Präpolymer führt zu Seitengruppen modifizierten PAI-PDMS Copolymeren und (α - ω)-Hydroxyalkyl-terminiertes PDMS führt zu Hauptketten modifiziertem ABA Blockcopolymer. Die Synthese erfolgt analog der oben beschriebenen Route für Monohydroxyalkyl-terminiertes PDMS.

Die resultierende kolloidale Lösung des Blockcopolymeren wird mit dem gewünschten Lösemittel auf 30% Festkörperanteil verdünnt und kann direkt als Self-Lubricating PAI Lack verwendet werden.

Reaktionsverfolgung mittels ATR-FTIR

Die Umsetzung des Isocyanats kann über ATR-IR spektroskopische Beobachtung der NCO-Streckschwingung bei 2260 cm^{-1} verfolgt werden. Exemplarisch wird in Abbildung 5.05 die Abnahme der NCO-Streckschwingung bei 2260 cm^{-1} im Syntheseverlauf einer PAI-PDMS Blockcopolymer Synthese dargestellt.

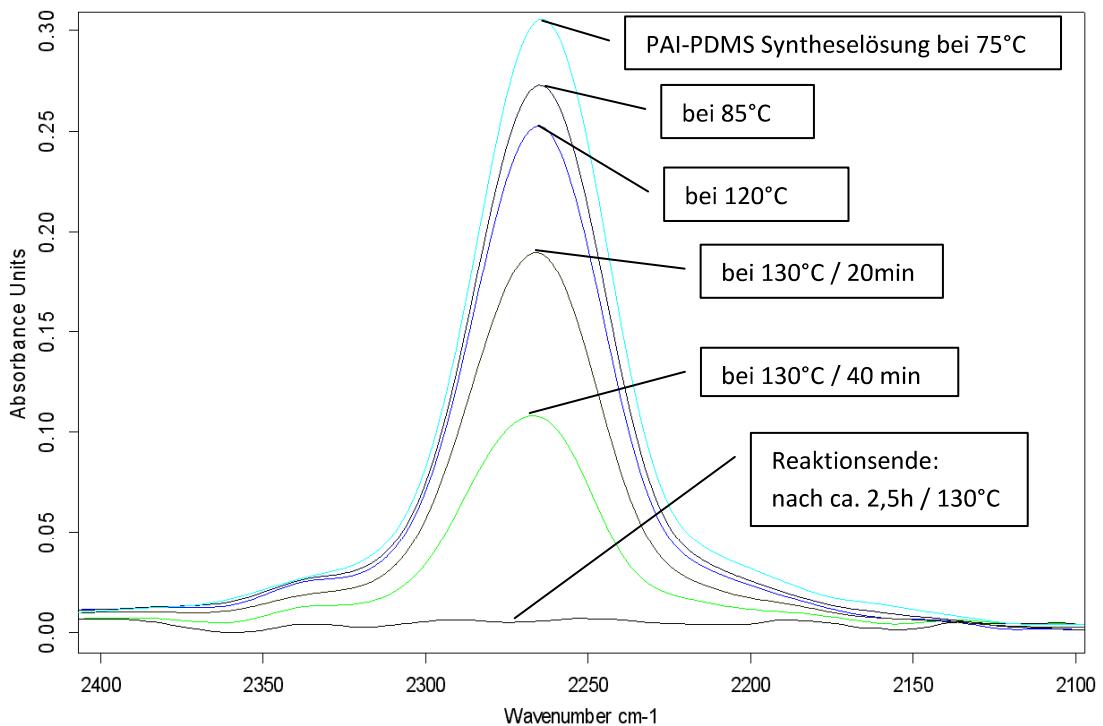


Abbildung 5.05 Abnahme der NCO-Streckschwingung bei 2260 cm^{-1} im Syntheseverlauf.

IR-Spektroskopie der synthetisierten Copolymere

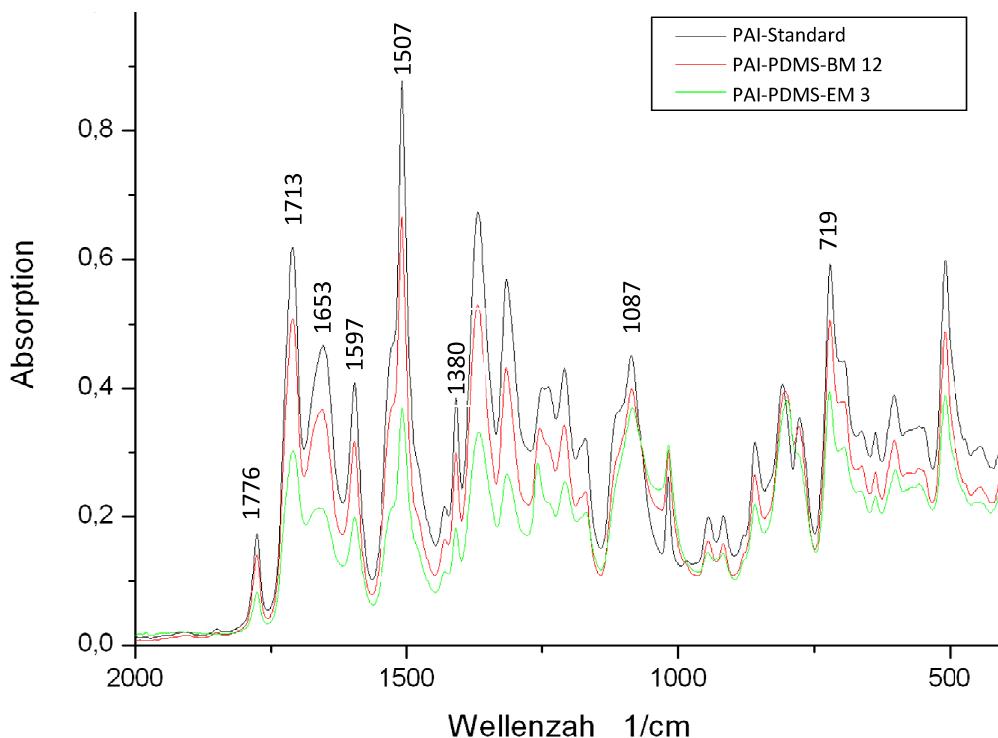


Abbildung 5.06 ATR-FTIR Spektren des ausgehärteten PAI-Standard und den PDMS-modifizierten Beschichtungen PAI-PDMS-BM12, PAI-PDMS-EM3.

Die Charakterisierung des hergestellten PAI's erfolgte an eingearbeiteten PAI Beschichtungen mittels ATR-FTIR Spektroskopie. Dazu wurden die entsprechenden Polymerlösungen mit 50 μm Schichtdicke 10 Minuten bei 220°C auf Aluminium Folien getrocknet und gehärtet. Die Anwesenheit der Amid- und Imidgruppen bestätigt die erwartete PAI Struktur. IR-Spektroskopische Untersuchung der Polymerlösungen sind aufgrund der dominanten Lösemittelsignale weniger aussagekräftig.

Entsprechend dem Beispiel eines konventionellen PAI Standard (Abbildung 5.06) lassen sich die Absorptionsbanden bei 1776 und 1713 cm^{-1} (symmetrische und asymmetrische C=O-Valenzschwingungen des Imids) sowie bei 1380 (C-N), und 719 cm^{-1} (Imid-Ring Deformationsschwingung) der Imid-Gruppe zuordnen [89-91].

Die breiten Absorptionsbanden im Bereich von 3100-3300 cm^{-1} (N-H-Valenzschwingungen, nicht in Abbildung 5.05), 1650-1670 cm^{-1} (C=O Valenzschwingungen) und bei 1597 cm^{-1} (N-H Deformationsschwingung) gehen auf die Amid-Funktion zurück [89-91].

Aufgrund der geringen Konzentration der Urethan/Ureabindungen und starker Überlagerung mit den Signalen aus Amid und Imid Gruppen kann die kovalente Anbindung Hydroxyalkyl-funktioneller PDMS-Präpolymere an das Polyamidimid Harz mittels IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden (Abbildung 5.05) [89-91].

Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molmasse der synthetisierten Blockcopolymere kann mittels hochpolarer GPC bestimmt werden. Die GPC Analyse erfolgte in DMAc als Eluent und mit Polystyrol (PS) Kalibration. Die zahlenmittlere Molmasse \overline{M}_n und Gewichtsmittel \overline{M}_w sind entsprechend PS analog ermittelt. Hierbei ist zu beachten, dass PAI-PDMS Blockcopolymere bestehend aus einem hochpolaren PAI- und unpolaren PDMS-Segmenten nur für das PAI-Segment DMAc löslich sind. Daher ist eine Aggregation der Blockcopolymere über das PDMS-Segment zu erwarten. Die Blockcopolymere liegen entsprechend als Polymer-Aggregate in einer kolloidalen Lösung bzw. Emulsion vor. Das detektierte hydrodynamische Volumen bzw. die Molmasse ist demnach deutlich größer als der reale Wert eines theoretisch freien Blockcopolymeren im Thetazustand. In Abbildung 5.07 sind exemplarisch die Molmassenverteilungen für ein PAI-PDMS ABA Copolymer mit einer PDMS-Segmentlänge von 65 Si-Einheiten, sowie für ein konventionelles PAI (PAI Standard) dargestellt.

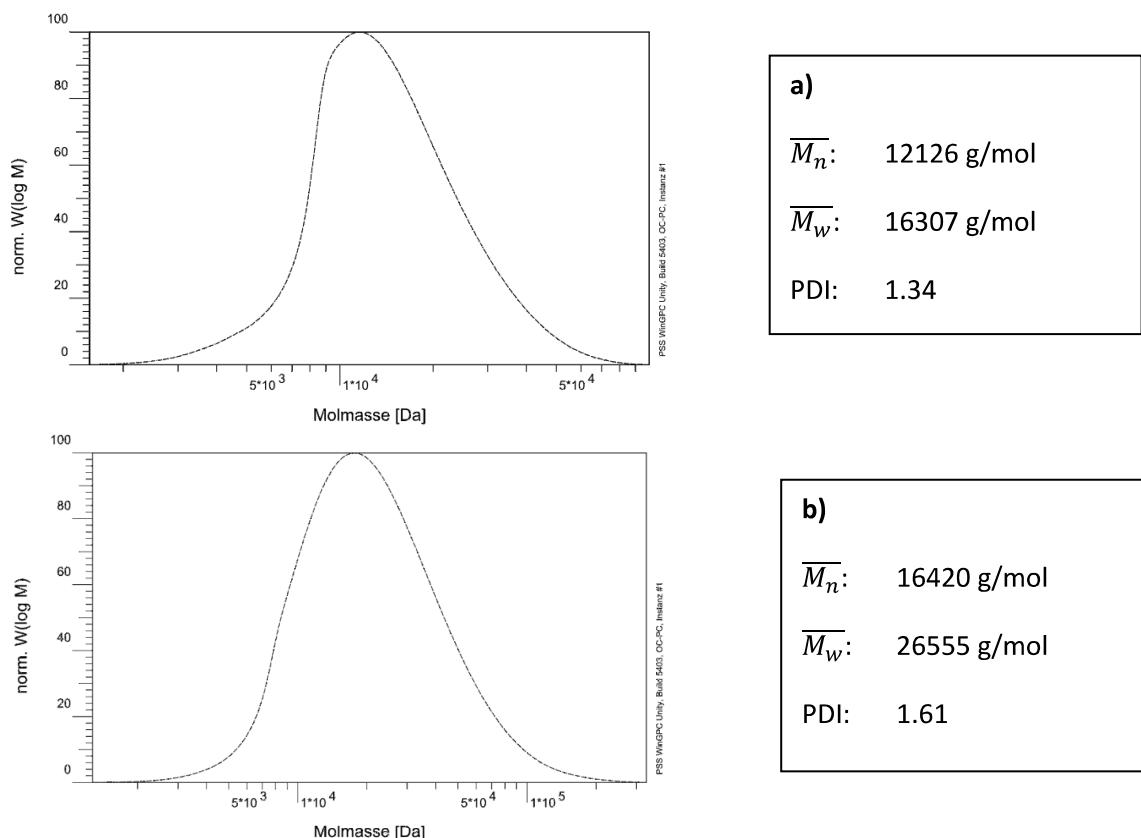


Abbildung 5.07 a) Molmassenverteilung eines PAI-PDMS Blockcopolymeren (PAI LM 17),
b) konventionelles PAI (PAI Standard).

Auffällig sind die für Polykondensationsreaktionen niedrigen Werte des Polydispersitätsindex (PDI). Bereits das konventionelle „reine“ PAI weist einen PDI von 1,6 auf, der deutlich niedriger ist als für Polyadditionsreaktionen zu erwarten (Erwartungswert >2,0). Das PAI-PDMS Copolymer weist zudem einen PDI von 1,3 auf, der im Vergleich zum konventionellen PAI deutlich niedriger ist. Grund hierfür kann einerseits der Einsatz des PDMS-Präpolymeren mit annähernd monomodaler Verteilung sein (PDI: 1), anderseits die bereits genannte Bildung von Polymer-Aggregaten.

5.2.1 Synthese Endgruppen-funktionalisierter Polyamidimide

Polyamidimid Modifikation mit α -mono-funktionellen PDMS

Ziel der PAI Synthese mit α -mono-funktionellen Polydimethylsiloxanen ist die Modifikation des Polyamidimid mit PDMS-Endgruppen variierender Kettenlänge, wie in Abbildung 5.08 dargestellt.

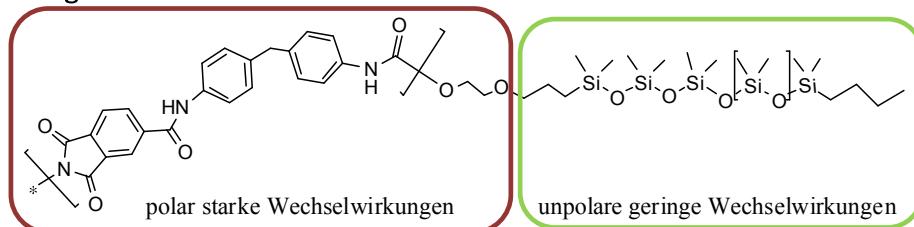


Abbildung 5.08 Modifikation der Endgruppen mit α -mono-funktionellen Polydimethylsiloxanen.

Die Synthese entsprechender Polymere erfolgte wie in Kapitel 5.1 beschrieben. Durch den Einsatz der in Abbildung 5.09 dargestellten PDMS-Präpolymere wurde die PDMS Segmentlänge von 3 bis ca. 130 Si-Einheiten variiert und gezielt als Endgruppen-Modifikation eingebracht.

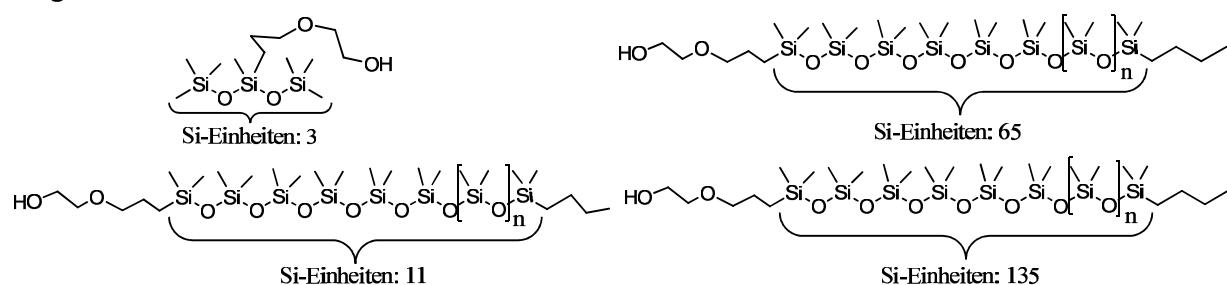


Abbildung 5.09 α -mono-funktionelle Polydimethylsiloxane variierender Blocklänge.

In Tabelle 5.01 sind die entsprechenden Polymer-Zusammensetzungen mit resultierender Viskosität der Blockcopolymere nach NMP/Xylo Zugabe bei 30% Festkörpergehalt (FK) dargestellt. Polymerlösungen unter 200 mPa*s sind als Lacke nicht applikationsfähig. Die Viskosität bei FK 30% dient als Parameter für die Polymer Synthese. Die resultierenden kolloidalen Copolymer-Lösungen mit FK 30% stellen bereits die fertigen Self-Lubricating PAI Lacke dar. Die hochpolare GPC war aufgrund technischer Schwierigkeiten nur sehr eingeschränkt zugänglich.

Tabelle 5.01

Zusammensetzung der Endgruppen PAI-PDMS-Copolymere mit zunehmender PDMS-Segmentlänge.

Komponente	Zusammensetzung									
	PAI "pure"		PAI-PDMS-EM1		PAI-PDMS-EM2		PAI-PDMS-EM3		PAI-PDMS-EM4	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %
Hydroxyalkyl-PDMS	-	-	1,86	0,016	1,85	0,010	1,84	0,003	1,84	0,001
M _n /Si-Einheiten			600 / 3		1000 / 11		5000 / 65		10 000 / 135	
MDI	25,58	50,24	24,76	50,03	24,63	50,03	24,55	50,21	24,54	50,24
TMA	19,42	49,72	18,39	48,40	18,53	49,03	18,61	49,03	18,62	49,67
NMP	36,67		36,67		36,67		36,67		36,67	
Xylo	18,33		18,33		18,33		18,33		18,33	
Viskosität (FK30%)	650 mPa*s		700 mPa*s		615 mPa*s		400 mPa*s		450 mPa*s	

5.2.2 Endgruppen-Funktionalisierung mittels perfluorierten Alkylgruppen

Polyamidimid-Modifikation mit α -mono-funktionellen perfluorierten Alkylgruppen

Das Absenken der molekularen Wechselwirkungen an der Beschichtungsoberfläche kann insbesondere durch das Einbringen α -mono-funktioneller perfluorierter Alkylgruppen in der Synthese des PAI-Basispolymeren erreicht werden. Die Perfluoro-Endgruppen Modifizierung des PAI resultiert in einer amphiphilen Copolymer Struktur (Abbildung 5.10). Diese können sich über das perfluorierte Segment an der Beschichtungsoberfläche anreichern und die Oberflächenspannung stark reduzieren.

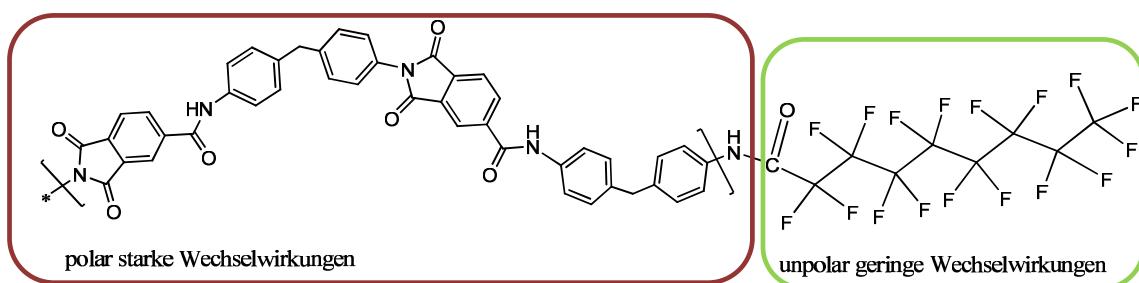


Abbildung 5.10 Modifikation der Kettenenden mit perfluorierten Gruppen.

Für die Modifikation wurde außerdem die Kettenlänge der verwendeten perfluorierten Carbonsäuren variiert, wie in Abbildung 5.11 dargestellt. Außerdem wurden zwei Hydroxylalkyl-funktionelle Marktprodukte verwendet. Die perfluorierten Alkyl-Verbindungen wurden nicht stöchiometrisch zu jeweils 5 gew. % bezogen auf den nichtflüchtigen Anteil (nFA) der Polymerlösung eingesetzt.

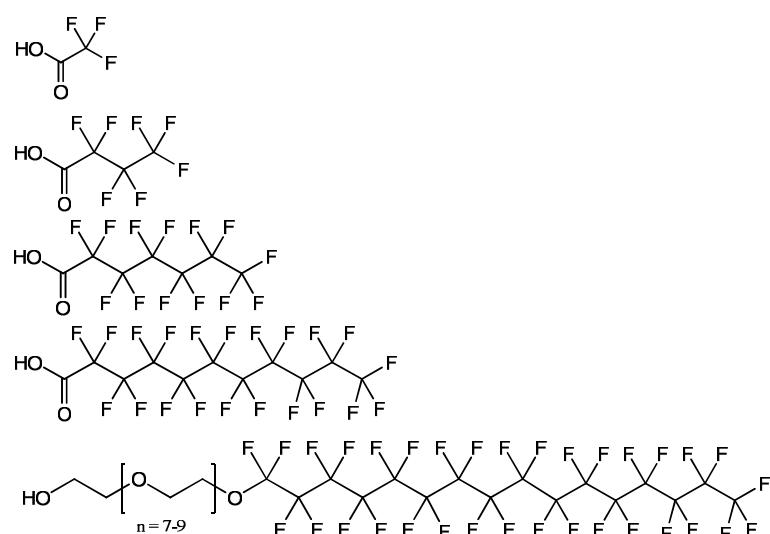


Abbildung 5.11 Eingesetzte perfluorierte α -mono-funktionelle Alkylgruppen.

In Tabelle 5.02 sind die entsprechenden Polymer-Zusammensetzungen mit resultierender Viskosität der Blockcopolymeren dargestellt (FK 30%). Die Synthesen wurden in NMP ohne Xylol Zugabe durchgeführt. In dieser Synthese kann aufgrund ausreichender Löslichkeit der

perfluorierten Alkyl-Verbindungen auf eine Anpassung der LSM-Matrix mit Xylol verzichtet werden. Xylol Zugabe erfolgt erst in der Lackherstellung durch verdünne mit NMP/Xylol.

Die Anbindung über Säuregruppen führt zu einer starken CO_2 Entwicklung bei Zugabe der perfluorierten Carbonsäuren.

Tabelle 5.02

Zusammensetzung der PAI-Perfluoroalkyl-Copolymere.

PAI-Perfluoro-EM1 bis PAI-Perfluoro-EM5: Endgruppenmodifikation zunehmender Segmentlänge.

Komponente	Zusammensetzung									
	PAI-Perfluoro-EM1		PAI-Perfluoro-EM2		PAI-Perfluoro-EM3		PAI-Perfluoro-EM4		PAI-Perfluoro-EM5	
	wt. %	mol %								
α -mono-funkt. Perfluoroalkyl	1,86	0,084	1,86	0,045	1,86	0,026	1,86	0,017	1,86	0,010
$M_n/\text{CF-Einheiten}$	144 / 1		214 / 3		364 / 6		564 / 10		214 / 3	
MDI	24,76	50,79	24,63	50,81	24,63	50,82	24,63	50,82	24,63	50,82
TMA	18,39	49,13	18,53	49,14	18,53	49,14	18,53	49,14	18,53	49,14
NMP	36,67		36,67		36,67		36,67		36,67	
Xylol	18,33		18,33		18,33		18,33		18,33	
Polymer Viskosität (FK 30%)	430 mPa*s		315 mPa*s		979 mPa*s		484 mPa*s		506 mPa*s	

5.2.3 Endruppen-Funktionalisierung mittels gesättigten/ungesättigten Alkylgruppen

Polyamidimid-Modifikation mit ungesättigten/gesättigten Alkylgruppen

Der Einsatz ungesättigter/gesättigter Alkylverbindungen in der PAI Synthese führt entsprechend der perfluoro-Modifikation ebenfalls zu einer amphiphilen Copolymer Struktur mit Alkyl-Endgruppen (Abbildung 5.12). Diese führen wiederum über eine Oberflächenanreicherung des unpolaren Alkyl-Segments zu einer Absenkung der Oberflächenspannung und der Oberflächenwechselwirkungen.

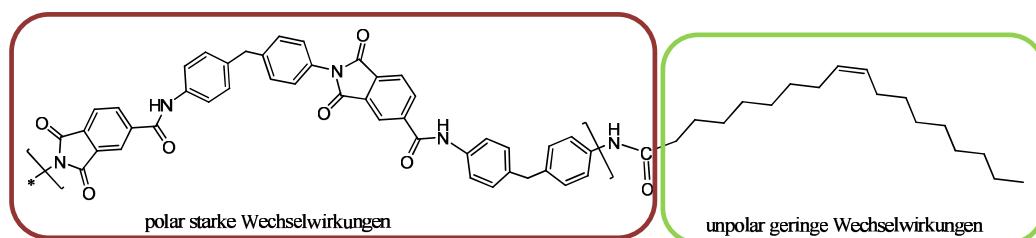


Abbildung 5.12 Kettenend-Modifikation mit ungesättigten/gesättigten Alkylgruppen.

Für die Modifikation wurden gesättigte/ungesättigte Fettsäuren und Fettsäurederivate (Amine) mit variierender Anzahl Doppelbindungen eingesetzt (Abbildung 5.13). Fettsäuren und Fettsäurederivate werden in der Metallverarbeitung und insbesondere in der Kunststoffverarbeitung als Slip und Anti-Blocking Agenzien eingesetzt. Sie weisen aufgrund

ihrer amphiphilen Struktur Oberflächenaktivität auf und wirken an Substratoberflächen als Bilayer-Trennschicht [92].

In der Copolymer Synthese führt die Anbindung über Säuregruppen zu einer starken CO₂ Entwicklung bei Zugabe der gesättigte/ungesättigte Fettsäuren.

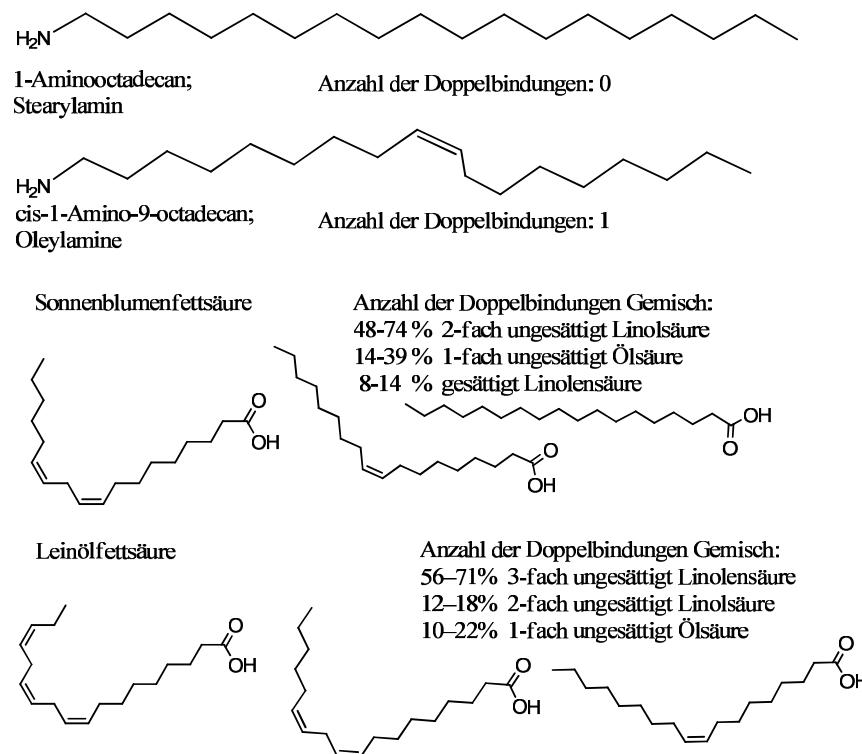


Abbildung 5.13 Eingesetzte ungesättigte/gesättigte Alkylverbindungen in der PAI Synthese.

In Tabelle 5.03 sind die entsprechenden Polymer-Zusammensetzungen mit resultierender Viskosität der Blockcopolymeren dargestellt (FK 30%). Die Synthesen wurden in NMP ohne Xylol Zugabe durchgeführt, aufgrund ausreichender Löslichkeit der verwendeten Alkylverbindungen. Xylol Zugabe erfolgt erst in der Lackherstellung durch verdünne mit NMP/Xylol.

Tabelle 5.03

Zusammensetzung der PAI-Alkyl-Blockcopolymere.

PAI-Alkyl-EM1 bis PAI-Alkyl-EM4: Endgruppenmodifikation mit steigender Anzahl Doppelbindungen in der Alkyl-Kette.

Komponente	Zusammensetzung							
	PAI-Alkyl-EM1		PAI-Alkyl-EM2		PAI-Alkyl-EM3		PAI-Alkyl-EM4	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %
Hydroxyalkyl	1,86	0,036	1,86	0,036	1,86	0,036	1,86	0,036
M _n / Doppelbind.	269,5 / 0		267,5 / 1		280 / 1-2		280 / 1-3	
MDI	24,76	50,81	24,76	50,81	24,76	50,81	24,76	50,81
TMA	18,39	49,14	18,39	49,14	18,39	49,14	18,39	49,14
NMP	36,67		36,67		36,67		36,67	
Xylol	18,33		18,33		18,33		18,33	
Resultierende Polymer	523 mPa*s		273 mPa*s		802 mPa*s		1410 mPa*s	
Viskosität (FK 30%)								

5.3.1 Seitengruppen-Funktionalisierung mittels Polydimethylsiloxanen

Polyamidimid Modifikation mit α -di-funktionellem PDMS

Die PAI Synthese mit α -di-funktionellem PDMS führt zu einem Copolymeren mit PDMS-Seitengruppen (Abbildung 5.14). Diese sind einerseits zweifach an das Basispolymer gebunden, andererseits können sich die unpolaren PDMS-Segmente weiterhin zur Oberfläche orientieren. Ziel ist das Absenken der molekularen Wechselwirkungen zum Erzeugen einer Scherschicht an der Beschichtungsoberfläche.

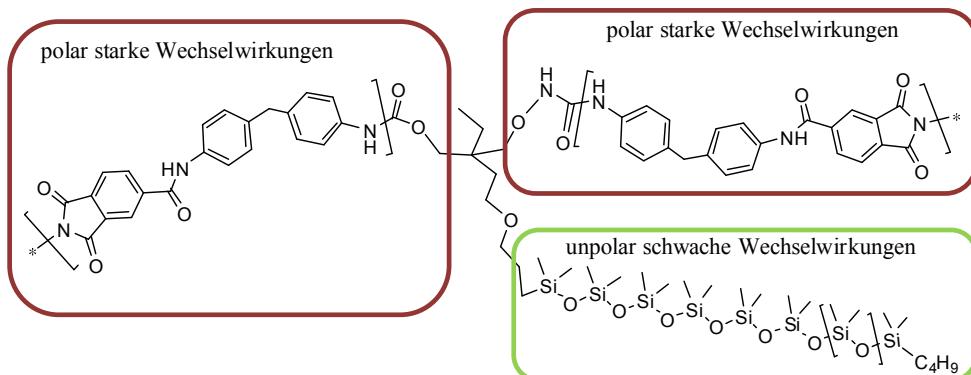


Abbildung 5.14 Seitenketten Modifikation mit α -di-funktionellen PDMS.

Die Synthese entsprechender Polymere erfolgte ebenfalls wie unter 5.1 beschrieben. Durch den Einsatz der in Abbildung 5.15 dargestellten α -di-funktionellen Präpolymere können PDMS-Segmente gezielt als Seitenketten-Modifikation eingebracht werden (Abbildung 5.14).

In Tabelle 5.04 sind die entsprechenden Polymer Zusammensetzungen mit resultierender Viskosität des Copolymer bei FK 30% dargestellt.

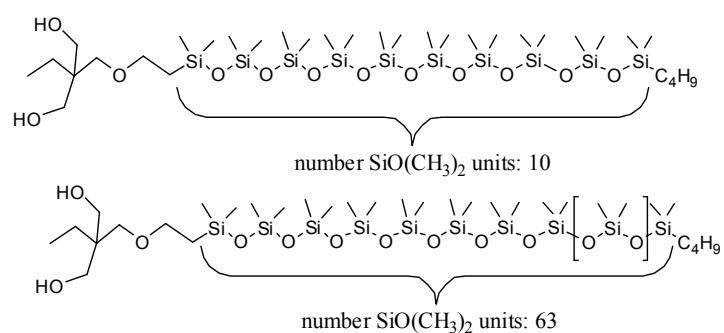


Abbildung 5.15 Eingesetzte α -di-funktionelle PDMS-Präpolymere.

Tabelle 5.04

Zusammensetzung der PAI-PDMS Blockcopolymere mit Seitengruppen Modifikation.

Komponente	Zusammensetzung			
	PAI PDMS-SM5		PAI PDMS-SM6	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %
Hydroxalki PDMS M _n /Si-Einheiten	1,85 1000 / 10	0,010	1,84 5000 / 64	0,003
MDI	24,76	50,79	24,55	50,12
TMA	18,39	49,13	18,61	49,51
NMP	36,67		36,67	
Xylol	18,33		18,33	
Polymer Viskosität (FK 30%)		617 mPa*s		600 mPa*s

5.3.2 Seitengruppen-Funktionalisierung mittels gesättigten/ungesättigten Alkylgruppen

Polyamidimid Modifikation mit α -di-funktionellen Alkylgruppen

Entsprechend der gezeigten Synthese mit α -di-funktionellen PDMS-Präpolymeren erfolgt die Modifikation des PAI mit α -di-funktionellen Alkylverbindungen (Abbildung 5.17).

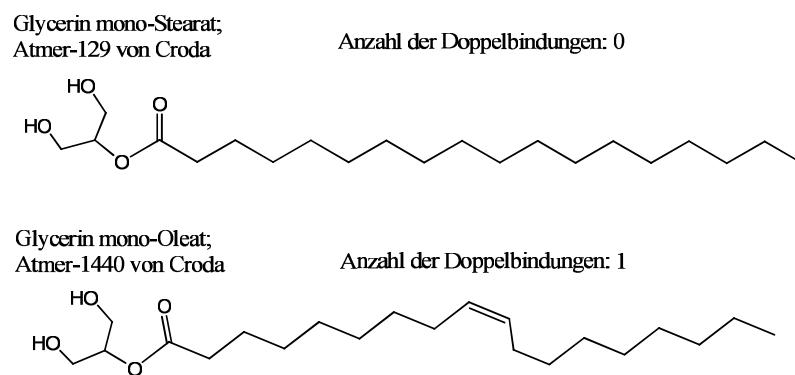


Abbildung 5.17 Eingesetzte α -di-funktionelle Alkylverbindungen.

In Tabelle 5.05 sind die entsprechenden Polymer-Zusammensetzungen mit resultierender Viskosität der Blockcopolymer bei FK 30% dargestellt.

Tabelle 5.05

Zusammensetzung der PAI-Alkyl-Copolymere mit Seitengruppen Modifikation.

Komponente	Zusammensetzung			
	PAI-Alkyl-SM5		PAI-Alkyl-SM6	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %
Hydroxalki PDMS M _n / Doppelbind.	1,86 269,5 / 0	0,036	1,86 267,5 / 1	0,036
MDI	24,76	50,81	24,76	50,81
TMA	18,39	49,14	18,39	49,14
NMP	36,67		36,67	
Xylol	18,33		18,33	
Resultierende Polymer Viskosität (FK 30%)		412 mPa*s		556 mPa*s

5.4.1 Hauptketten-Funktionalisierung mittels α - ω -bis-funktionellem PDMS

Polyamidimid Modifikation mit α - ω -bis-mono-funktionellem PDMS

Die PAI Synthese mit α - ω -bis-mono-funktionellem PDMS führt zu einem Copolymer mit unpolaren PDMS-Segmenten in der PAI Hauptkette (Abbildung 5.18). Die PDMS-Segmente sind somit zweifach an das Basispolymer gebunden. Aufgrund der Einbindung in die Hauptkette des Copolymeren ist eine reduzierte Beweglichkeit für das PDMS-Segment zu erwarten. Die kovalente Anbindung an beiden funktionellen Enden des PDMS-Präpolymeren kann zudem zu einer reduzierten Oberflächenorientierung der PDMS-Segmente führen.

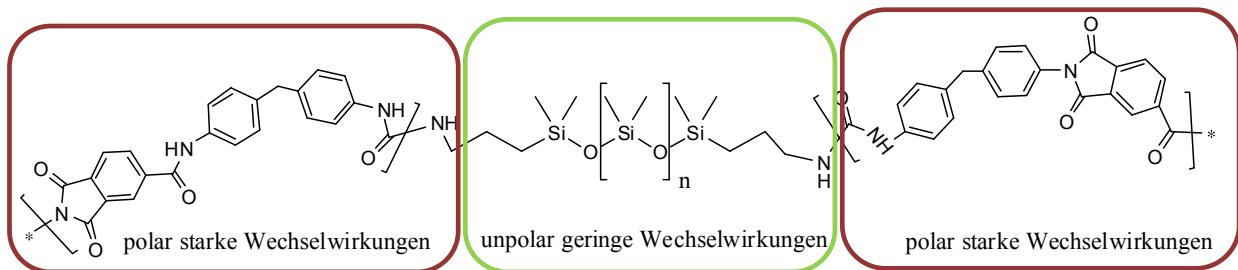


Abbildung 5.18 Seitenketten Modifikation mit α - ω -bis-mono-Amin-funktionellem PDMS.

Die Synthese der ABA Blockcopolymere erfolgt analog Kapitel 5.1. Durch den Einsatz der in Abbildung 5.19 dargestellten α - ω -bis-funktionellen PDMS-Präpolymere kann die PDMS-Segmentlänge im PAI-Backbone gezielt variiert werden.

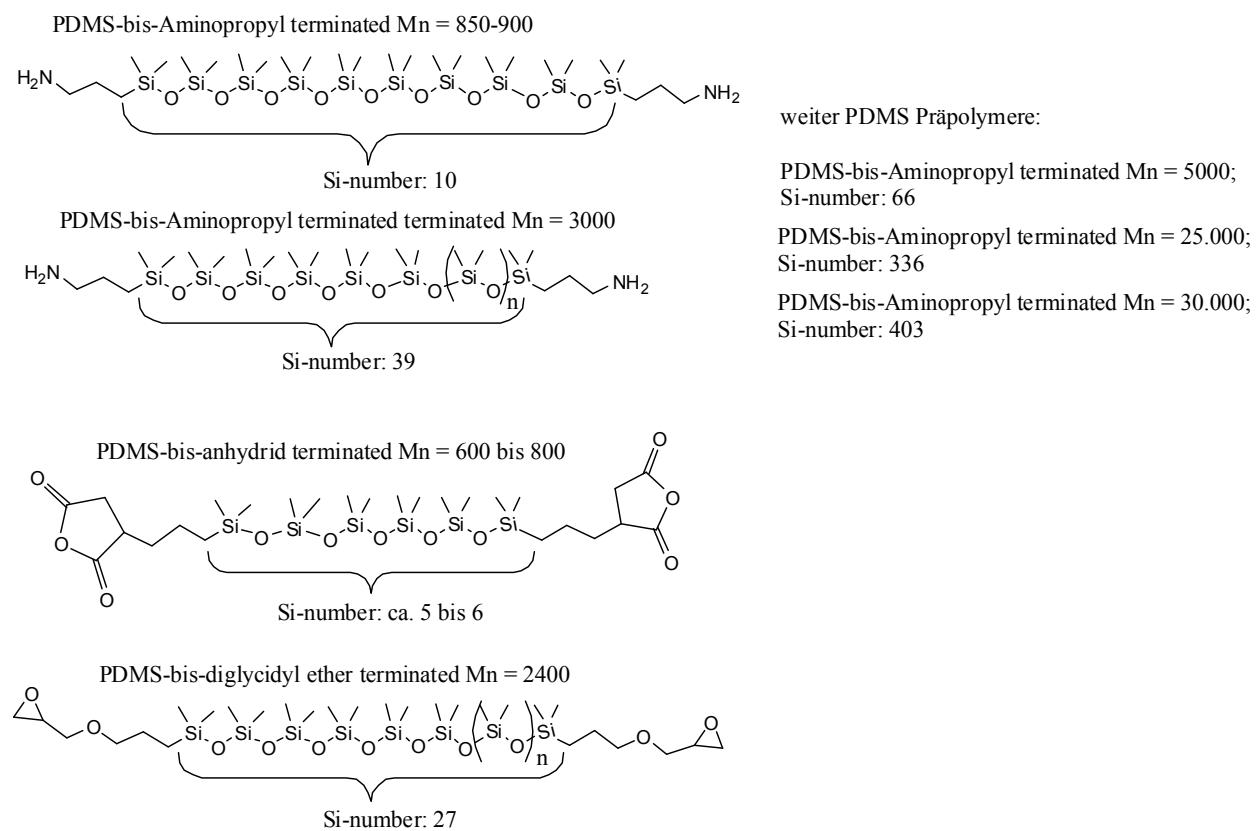


Abbildung 5.19 Eingesetzte α - ω -bis-mono-funktionelle Polydimethylsiloxane

Epoxid terminierte PDMS-Präpolymere werden in der Vorstufe mit TMA bei 1h/130°C umgesetzt, Anhydrid-terminierte PDMS-Präpolymere werden bei 1h/130°C mit MDI umgesetzt. Als Endstufe erfolgt MDI bzw. TMA Zugabe bei 50°C und die Reaktionsführung analog Kapitel 5.1 .

In Tabelle 5.06 sind die entsprechenden Polymer-Zusammensetzungen mit der resultierenden Viskosität der Blockcopolymer bei FK 30% dargestellt.

Tabelle 5.06 a)

Zusammensetzung der PAI-PDMS Copolymere.

PAI-PDMS-BM7 bis PAI-PDMS-BM11: Hauptketten Modifikation zunehmender PDMS-Segmentlänge.

Komponente	Zusammensetzung									
	PAI-PDMS-BM7		PAI-PDMS-BM8		PAI-PDMS-BM9		PAI-PDMS-BM10		PAI-PDMS-BM11	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %
α-ω-mono-funktionelle PDMS	1,86	0,012	1,86	0,002	1,85	0,001	1,84	0,001	1,84	0,001
M _n /Si-Einheiten	850-900 / ca. 10		3000 / 39		5.000 / 66		25.000 / 336		30.000 / 403	
MDI	24,76	50,03	24,55	50,21	24,54	50,24	24,54	50,24	24,54	50,24
TMA	18,39	48,40	18,61	49,03	18,62	49,67	18,62	49,67	18,62	49,67
NMP	36,67		36,67		36,67		36,67		36,67	
Xylol	18,33		18,33		18,33		18,33		18,33	
Polymer Viskosität (FK 30%)	3630 mPa*s		4140 mPa*s		4340 mPa*s		3670 mPa*s		2830 mPa*s	

Tabelle 5.06 b)

Zusammensetzung der PAI-PDMS Copolymere mit alternativen funktionellen PDMS-Präpolymeren: PAI-PDMS-BM12 bis PAI-PDMS-BM13.

Komponente	Zusammensetzung							
	PAI-PDMS-BM12				PAI-PDMS-BM13			
	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %
α-ω-mono-funktionelle PDMS	1,84		0,011		1,84		0,002	
M _n /Si-Einheiten	600-800 / 5-6				2400 / 27			
MDI	24,76		50,03		24,55		50,21	
TMA	18,39		48,40		18,61		49,03	
NMP	36,67				36,67			
Xylol	18,33				18,33			
Polymer Viskosität (FK 30%)	433 mPa*s				437 mPa*s			

5.4.2 Hauptketten-Funktionalisierung mittels perfluorierten Alkylgruppen

Polyamidimid Modifikation mit α - ω -mono-perfluorierten Alkylen

Entsprechend der Hauptketten Modifikation mit α - ω -funktionellem PDMS erfolgte eine Modifikation mit α - ω -bis-carboxy-funktionellen, perfluorierten Alkylen (Abbildung 5.20).

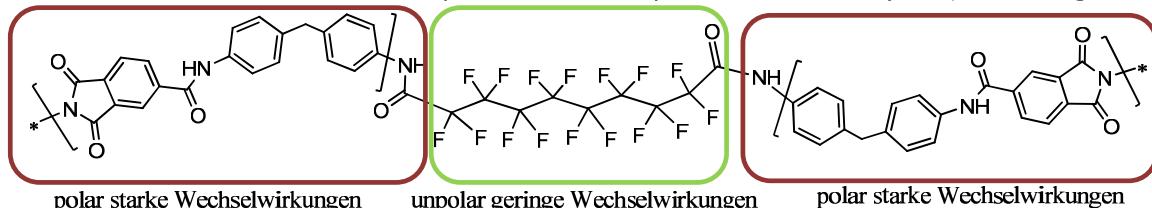


Abbildung 5.20 Hauptketten Modifikation mit α - ω -carboxy-perfluorierten Alkylen.

Die Synthese entsprechender Polymere erfolgte ebenfalls wie unter 5.1 beschrieben. Durch den Einsatz der in Abbildung 5.21 dargestellten α - ω -bis-carboxy-funktionellem perfluorierten Alkylen können perfluorierte Segmente gezielt in den PAI-Backbone eingebaut werden.

Die Anbindung über Säuregruppen führt in der Copolymer Synthese zu einer starken CO_2 Entwicklung bei Zugabe der perfluoro-Alkyl Verbindungen.

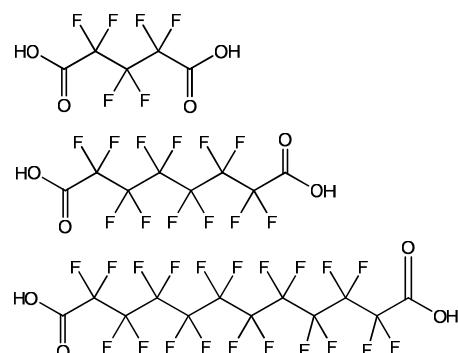


Abbildung 5.21 Eingesetzte α - ω -bis-carboxy-funktionelle perfluorierte Alkylverbindungen.

In Tabelle 5.07 sind die entsprechenden Polymer Zusammensetzungen mit der resultierenden Viskosität der Copolymere bei FK 30% dargestellt.

Tabelle 5.07

Zusammensetzung der PAI-Perfluoroalkyl-Blockcopolymere.

PAI-perfluoro-Alkyl-BM6 bis PAI-Perfluoroalkyl-BM8: PAI Hauptkettenmodifikation.

Komponente	Zusammensetzung					
	PAI-Perfluoroalkyl-BM-6		PAI-Perfluoroalkyl-BM-7		PAI-Perfluoroalkyl-BM-8	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %	wt. %	mol %
α - ω -funkt. Perfluoroalkyl	1,86	0,03	1,86	1,56	1,85	0,94
M _n /CF-Einheiten	240	/ 3	390	/ 6	590	/ 3
MDI	24,76	50,03	24,76	50,03	24,63	50,03
TMA	18,39	48,40	18,39	48,40	18,53	49,03
NMP	36,67		36,67		36,67	
Xylol	18,33		18,33		18,33	
Resultierende Polymer						
Viskosität(FK 30%)	272 mPa*s		270 mPa*s		288 mPa*s	

5.5 Polyamidimid-Modifikation mit reaktiven PDMS-Copolymeren

Polyamidimid-Modifikation mit Dimethylsiloxane-co-Aminopropylmethyldimethylsiloxan-Copolymeren

Ziel der Modifikation mit funktionellen Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethylsiloxan-Copolymeren (Abbildung 5.23) ist die kovalente Verknüpfung von PDMS mit PAI, dargestellt in Abbildung 5.22. Der Vorteil der Dimethylsiloxane-co-Aminopropylmethyldimethylsiloxan-Copolymeren ist einerseits der deutlich geringerer Preis im Vergleich zu kettenendfunktionellen PDMS-Präpolymeren, sowie die Kombination von Endgruppen-, Seitengruppen- und Hauptketten-Modifikation im PDMS-Copolymeren aufgrund der statistischen Verteilung der Aminopropyl-Funktion im PDMS-Präpolymeren.

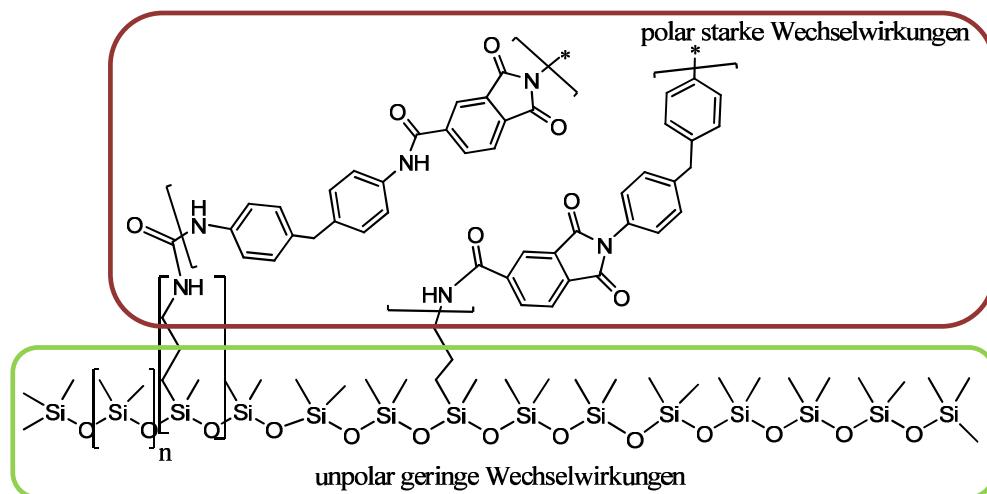


Abbildung 5.22 PAI Modifikation mit Dimethylsiloxane-co-Aminopropylmethyldimethylsiloxan Copolymeren.

Die Synthese entsprechender Polymere erfolgte wie unter 5.1 beschrieben. Jeweils 5% des Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethylsiloxan Copolymeren (Abbildung 5.23) bezogen auf den theoretischen Festkörper wurden eingesetzt. In Tabelle 5.08 sind die entsprechenden Copolymer-Zusammensetzungen mit resultierender Viskosität der Blockcopolymere bei FK 30% aufgeführt.

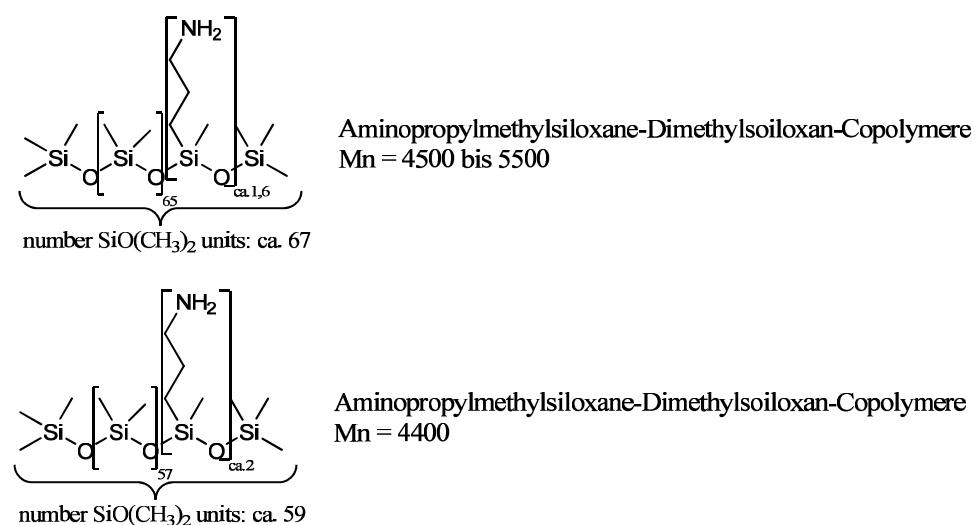


Abbildung 5.23 Eingesetzte Dimethylsiloxane-co-Aminopropylmethyldimethylsiloxan-Copolymeren

Tabelle 5.08

Zusammensetzung der PAI- Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethoxane-Copolymere.

PAI-PDMS-M2.1 und M2.2: PAI Modifikation mit reaktiven PDMS-Copolymeren

Komponente	Zusammensetzung			
	PAI-PDMS-M2.1		PAI-PDMS-M2.2	
	wt. %	mol %	wt. %	mol %
Hydroxalkyl PDMS M_n/Si-Einheiten	1,85	0,005	1,85	0,005
	4500-5500 / ca. 67		4400 / ca. 59	
MDI	24,76	50,79	24,76	50,79
TMA	18,39	49,13	18,39	49,13
NMP	36,67		36,67	
Xylool	18,33		18,33	
Resultierende Polymer Viskosität (FK 30%)	400 mPa*s		450 mPa*s	

6 PAI-Beschichtungen mit „Modifizierten“ PAI Copolymeren

6.1 Formulierung „Modifizierter“ Polyamidimid Lacke

Die Herstellung der Lacke auf Basis modifizierter PAI Harzlösungen erfolgt analog klassischer Polyamidimid Drahtlacke. Es handelt sich um ein additivfreies pseudothermoplastisches Lacksystem ohne Härter oder Füllstoffanteile. Entsprechend stellt die Lackherstellung ein Verdünnen der „modifizierten“ PAI Harzlösung mit der geeigneten Lösemittelmischung dar. Der Zielgehalt am Festkörper beträgt 30%. In Tabelle 6.1 ist exemplarisch dargestellt die Versuchsrezeptur PAI-PDMS-EM3 und die in Patent [92] angeführte Richtrezeptur für reine PAI Drahtlacke.

Tabelle 6.1 Versuchsrezeptur PAI-PDMS-EM3 und Richtrezeptur [92] für PAI Drahtlacke.

PAI-PDMS-EM3		PAI Drahtlack	
PAI-PDMS Copolymer	300	PAI (100%)	300
NMP	450	NMP	460,90
Xylol (Mischung)	250	Naphtha (Mischung)	191,50
		DMAC	47,60
Summe	1000	Summe	1000

Die hergestellten modifizierten PAI Lacke werden in Modellversuchen appliziert und hinsichtlich ihrer Reibungseigenschaften sowie mikroskopisch analysiert.

In den modifizierten PAI Drahtlacken wurde eine Xylol-Isomeren Mischung anstelle der konventionell üblichen Naphtha-Mischung (aromatenhaltige Erdölfraktion) verwendet. Außerdem wurde in PAI-PDMS Harzen mit zunehmendem Anteil PDMS die Menge des schwach polaren Xylol in der Lösemittelmatrix erhöht.

6.2 Lackapplikation im Laborversuch als Modelloberfläche

Die industrielle Lackdrahtbeschichtung (z.B. Kupferdraht 0,50 mm) basiert auf einer Dünnschichtlackierung mit 5 bis 20 Schichten von je 0,5 bis 2 µm Trockenfilmdicke. Dabei bestehen nur die letzten Schichten aus einem PAI Overcoat. Der Basecoat ist ein in Kresol angelöster Polyester oder Polyesterimid. Die Aushärtung der Filme wird mittels Glasübergangstemperatur (T_g) Bestimmung kontrolliert, sowie über die Phasenverschiebung (Tangens Delta Wert TgD) des Dielektrischen Verlustfaktors der wesentlich über die T_g beeinflusst wird [44, 45]. Für die Applikation auf Drähten müssen mindestens 7-10 kg Drahtlack zur Verfügung stehen. Zudem sind Lackierversuche auf Drahtlackiermaschinen

zeit- und kostenintensiv. Daher wurde ein Modellversuch für die Bestimmung der Reibungseigenschaften modifizierter Polyamidimide im Labormaßstab entwickelt.

In der Praxis erwies sich die Applikation mit einem 50 µm Spaltrakel auf Glasplatten und Aluminiumfolie (Abbildung 6.01) als leicht anwendbar und für kleine Mengen geeignet. Die Aushärtung erfolgte in einem Umluftofen (Universal Wärmeschrank Memmert U) für 10 min bei 220°C mit einer vorlaufenden Abluftzeit von ca. 5 min bei Raumtemperatur. Die sich ergebenen Trockenschichtdicke von ca. 5-8 µm ist 2-4 fach höher als entsprechende PAI Topcoat Schichten für 0,5 mm Kupferdrähte. Geringere Schichtdicken zeigen im Laborversuch jedoch keine ausreichend geschlossene homogene Filmbildung. Die lackierte Aluminiumfolie kann sowohl für die Reibungsprüfung als auch zur T_g Bestimmung mittels DSC genutzt werden. Die Glasübergangstemperatur für Laborproben mit Härtungstemperatur 220°C beträgt ca. 215°C. Ausgehärtete PAI Kupferlackdraht-Beschichtungen in der Lackdraht Produktion zeigen Glasübergangstemperaturen von ca. 290°C.

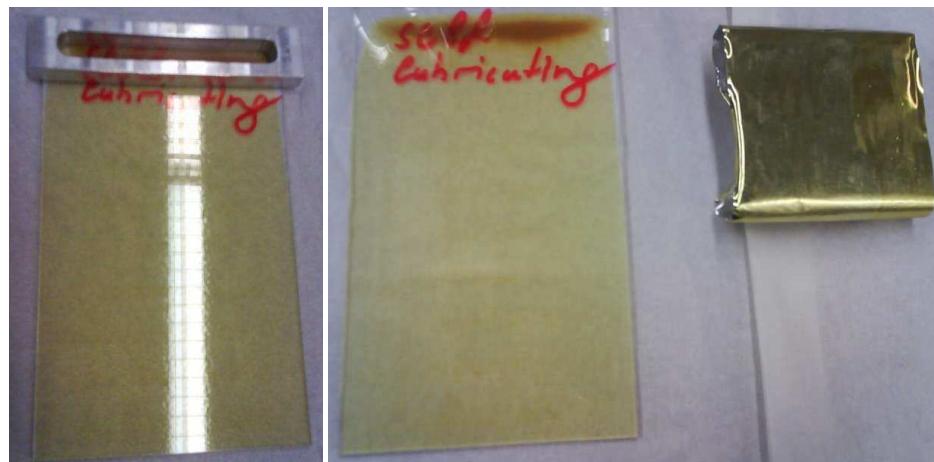


Abbildung 6.01 links Glasplatte mit Spaltrakel, rechts lackierte Glasplatte als Prüffläche und lackierte zugeschnittene Aluminiumfolie als Gegenkörper für Reibungsprüfungen.

6.3 Oberflächencharakterisierung mittels Kontaktwinkel

Ziel der PAI Modifizierung ist die Anreicherung der Beschichtungsoberfläche mit unpolaren, reibungssenkenden Molekülgruppen. Die notwendige Segregation der unpolaren Molekülgruppen an die Oberfläche kann anhand des Absenken der Oberflächenspannung bzw. einem Anstieg des Wasser-Kontaktwinkels einfach nachgewiesen werden. Ebenfalls möglich ist eine Elementaranalyse mittels EDX im Rasterelektronenmikroskop, diese ist jedoch nur wenig oberflächensensitiv. Mittels EDX wird im Wesentlichen das Volumen in 0,1-2 µm Tiefe unterhalb der Oberfläche erfasst.

Die Kontaktwinkelmessung wurde mit einem G10 Kontaktwinkelmessgerät (Kapitel 4.2.6) und demineralisiertem Wasser durchgeführt.

6.4 Ergebnisse: Endgruppen modifizierte PAI Beschichtungen

Abbildung 6.02 zeigt die resultierenden Reibungsergebnisse für PDMS-, Perfluoro- und Alkyl-Endgruppen Modifikation. Der Reibungskoeffizient (CoF) nimmt für PDMS Endgruppen-Modifikation mit Segmentlängen oberhalb 10 Si-Einheiten deutlich ab. Dabei fällt der CoF für die Polymer/Polymer Kontaktreibung (rot) von 0,40 für reines PAI auf 0,04 für PDMS Modifikation mit Segmentlängen > 60 Si-Einheiten. Für die entsprechenden Reibungswerte der Polymer/Stahl Kontaktreibung findet näherungsweise eine Halbierung des Reibungswiderstandes von CoF 0,25 auf 0,12 statt.

Insbesondere der Abfall des CoF für die Polymer/Polymer Reibung ist außergewöhnlich stark. Durch klassische PDMS oder Wachs basierte Slip-Additive wurde für den CoF ca. 0,10 in der Polymer/Polymer Reibung erreicht. Die erzielte Reibungsreduktion der PAI-PDMS Copolymeren für die Polymer/Stahl Reibung entspricht den konventionellen Slip-Additiven mit einem CoF von ca. 0,12. Nachträglich auf ausgehärtete PAI Lackschichten appliziertes flüssiges PDMS ohne chemische Anbindung erreicht einen CoF von 0,05 für den Polymer/Polymer und ebenfalls für den Polymer/Stahl Reibungs-Kontakt von 0,12.

Entsprechend dem Abfall des Reibungswiderstandes steigt der Kontaktwinkel von Wasser für PDMS-Segmentlängen > 10 Si-Einheiten (Θ (Theta) water in Abbildung 6.03) und erreicht für Segmentlängen > 60 Si-Einheiten mit ca. 107° das Niveau eines reinen PDMS (110° [93]). Reines „unmodifiziertes“ PAI weist einen Wasser Kontaktwinkel von 76° auf. Die Zunahme entspricht einer zunehmenden Oberflächensegregation der PDMS-Segmente mit zunehmender Segmentlänge.

Sehr kurze Segmentlängen (3 Si-Einheiten) zeigen nur einen minimalen Kontaktwinkel Anstieg und sogar eine Erhöhung des Reibungswiderstandes, insbesondere für die Polymer/Polymer Kontaktreibung. Dieser Effekt kann über ein Absinken des E-Modul der modifizierten PAI Beschichtung und die damit entsprechend zunehmende reale Kontaktfläche gemäß Gleichung 2.05 erklärt werden. Bei unverändertem Scherwiderstand steigt entsprechend Gleichung 2.10 der Reibungswiderstand.

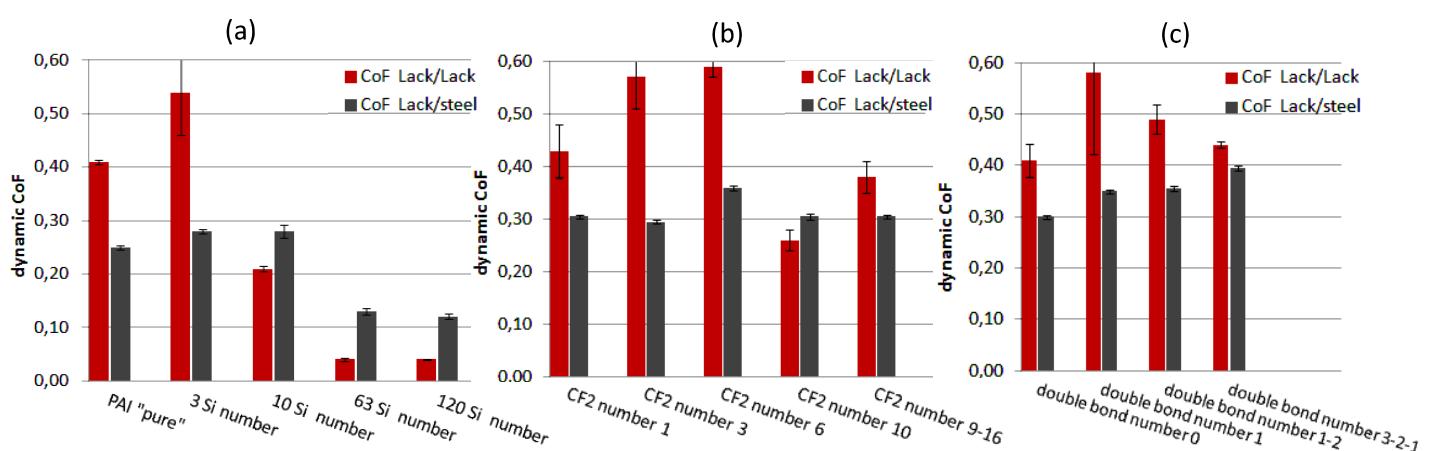


Abbildung 6.02 Reibungskoeffizienten: a) PDMS-Endgruppen modifiziert;
b) Perfluoro-Endgruppen modifiziert; c) Alkyl-Endgruppen modifiziert.

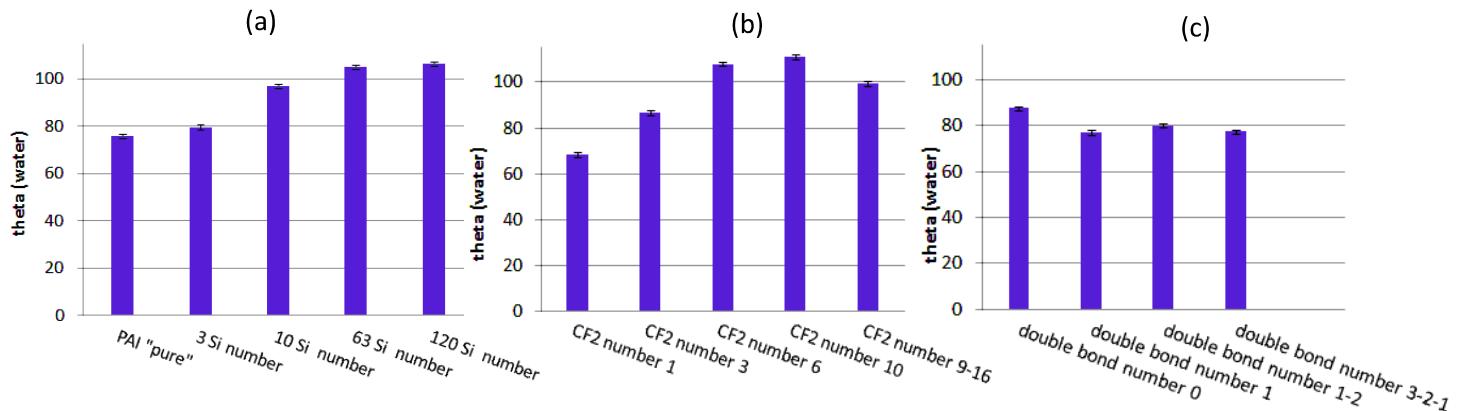


Abbildung 6.03 Wasser Kontaktwinkel: a) PDMS-Endgruppen modifiziert;

b) Perfluoro-Endgruppen modifiziert; c) Alkyl-Endgruppen modifiziert.

Anders als PDMS-Endgruppen modifizierte PAI's weisen Perfluoro-Endgruppen modifizierte PAI's keine signifikante Reibungsreduktion im Polymer/Stahl Kontakt auf. Für die Reibung im Polymer/Polymer Kontakt findet abhängig von der Segmentlängen eine leichte Erhöhung statt.

Für die Perfluoro-Modifikation kann dennoch eine deutlich Oberflächenanreicherung für Segmentlängen > 6 CF₂-Einheiten gezeigt werden, wie aus der Zunahme des Kontaktwinkels in Abbildung 6.03 b zu erkennen. Die Absenkung der molekularen Wechselwirkungen an der Beschichtungsoberfläche durch das Einbringen unpolarer perfluorierter Gruppen findet statt, führt jedoch zu keiner weiteren Reduktion der Reibung.

Die Reibungseigenschaften für gesättigt/ungesättigte Alkyl-Endgruppen zeigen ebenfalls keine Reibungsreduktion sonder erhöhte Reibung für den Polymer/Polymer Kontakt. Der Wasserkontaktwinkel steigt nur für vollständig ungesättigte Alkylgruppen signifikant an (Abbildung 6.03 c). Nur vollständig ungesättigte Alkylgruppen zeigen einen Wasser-Kontaktwinkel von 86° bzw. ausreichende Oberflächenanreicherung. Kontaktwinkel entsprechender Bulkpolymere zeigen höhere Wasser-Kontaktwinkel (Polyethylen 94°, PVC 87° [4]).

Die Reibungsreduktion der PDMS-modifizierten im Vergleich zu Perfluoro-modifizierten PAI's kann nicht über die Oberflächensegregation unpolarer Molekülgruppen und das Absenken der molekularen Wechselwirkungskräfte an der Beschichtungs-Oberfläche erklärt werden. Dies erfordert eine genauere Betrachtung der Oberflächen hinsichtlich Strukturierung und mechanisch chemischer Eigenschaften. Im Folgenden wird die Oberfläche ausgewählter Beschichtungen vergleichend dargestellt. Abbildung 6.04 b bis e zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mit PDMS-Endgruppen modifizierten PAI-Copolymere im Vergleich zu konventionellen PAI Beschichtungen (Abbildung 6.04 a).

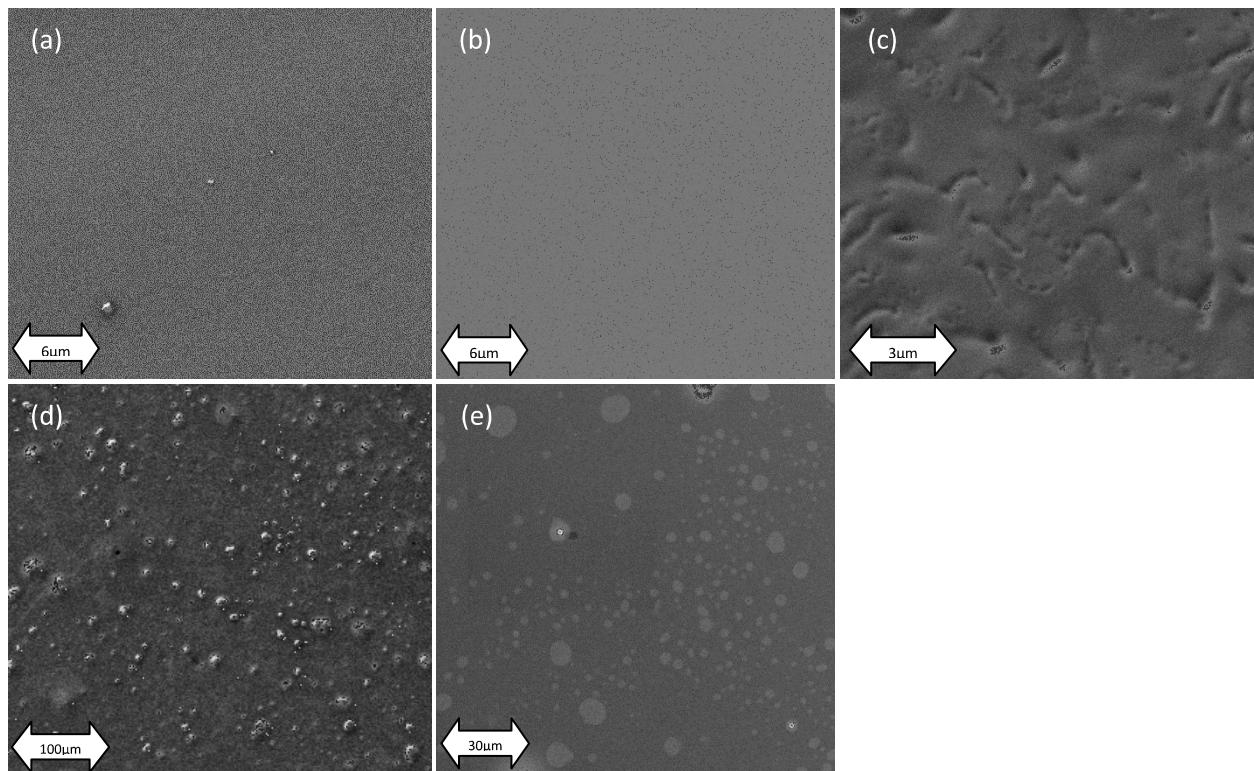


Abbildung 6.04 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PAI Beschichtungen mit Endgruppen „Modifikation“, a) „pure“ PAI, b) Si-Einheiten: 3, c) Si-Einheiten: 10, d) Si-Einheiten: 63, e) Si-Einheiten: 120.

Bei einer Segmentlänge von 3 Si Einheiten entspricht die Oberfläche dem glatten, homogenen Erscheinungsbild einer konventionellen PAI Beschichtung. Für die Segmentlänge 10 sind feine wenige μm große Strukturierungen zu erkennen (Abbildung 6.04 c). Beschichtungen aus PAI-PDMS Blockcopolymeren mit Segmentlängen > 60 Si-Einheiten (Abbildung 6.04 d und e) zeigen eine deutliche Strukturierung mit PDMS reichen Phasenseparationen. Entsprechend zeigen Elementaranalysen mittels EDX Mapping in Abbildung 6.05, Silizium (Si) und Sauerstoff (O) reiche Strukturen mit reduziertem Kohlenstoffgehalt im Bereich der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen.

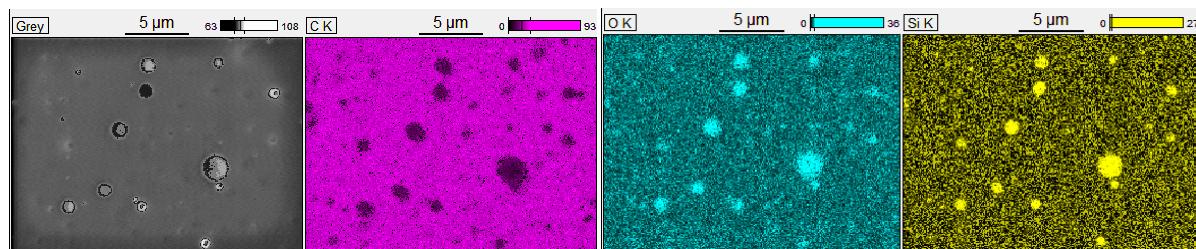


Abbildung 6.05 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit EDX Mapping an PAI-Beschichtungen mit Endgruppen „Modifikation“ Si-Einheiten: 63 (ausgewählt Element sensitiv für C, O, Si).

Die Rasterkraftmikroskopische Analyse (Abbildung 6.06) der PAI-PDMS Copolymer Oberflächen zeigt die gleichen Strukturierungen wie bereits in der Rasterelektronenmikroskopie beobachtet. Mit zunehmender PDMS-Segmentlänge erscheint die Oberfläche nicht als glatte homogene Polymer-Schicht sondern durch Erhöhungen und Vertiefungen strukturiert (Abbildung 6.06 a bis e).

Besonders interessant ist der auftretende Phasenkontrast für PAI-PDMS Copolymeren mit einer PDMS-Segmentlänge > 60 (Abbildung 6.07 a bis f), der örtlich den topographischen Erhöhungen entspricht. Der Phasenkontrast entspricht einem Materialkontrast und ist wesentlich auf die hohe Differenz der E-Moduli für PDMS und PAI zurückzuführen. Ausgehärtetes PAI bildet eine homogene harte Beschichtung, reines lineares PDMS ist im Bereich der Molmasse 250 bis 50.000 g/mol eine viskose Flüssigkeit. Entsprechend stark ist der Kontrast wie in Abbildung 6.07 e dargestellt. Diese zeigt eine 3D Darstellung der Topographie mit entsprechender Phaseninformation als Farbkodierung. Erhöhungen zeigen einen starken Phasenkontrast (dargestellt als Farbkontrast) und sind entsprechend weichen PDMS-reichen Phasenseparationen zuzuordnen.

In Kapitel 7 wird ausführlich auf die Strukturierung mittels PDMS-reicher Mikrophasenseparationen eingegangen, sowie der Zusammenhang der PDMS-Mikrophasenstrukturierung zu Reibung und Schmierung hergestellt.

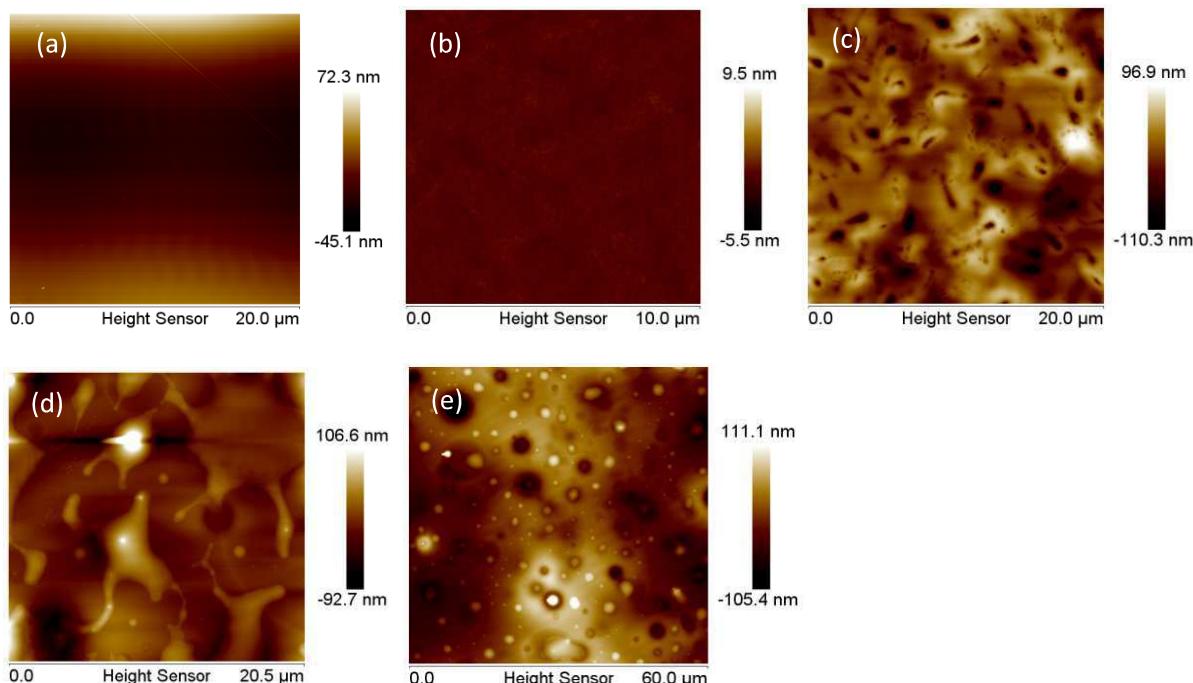


Abbildung 6.06 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Endgruppen „Modifikation“, a) height „pure“ PAI, b) height Si-Einheiten: 3, c) height Si-Einheiten: 10, d) height Si-Einheiten: 63, e) height Si-Einheiten: 120.

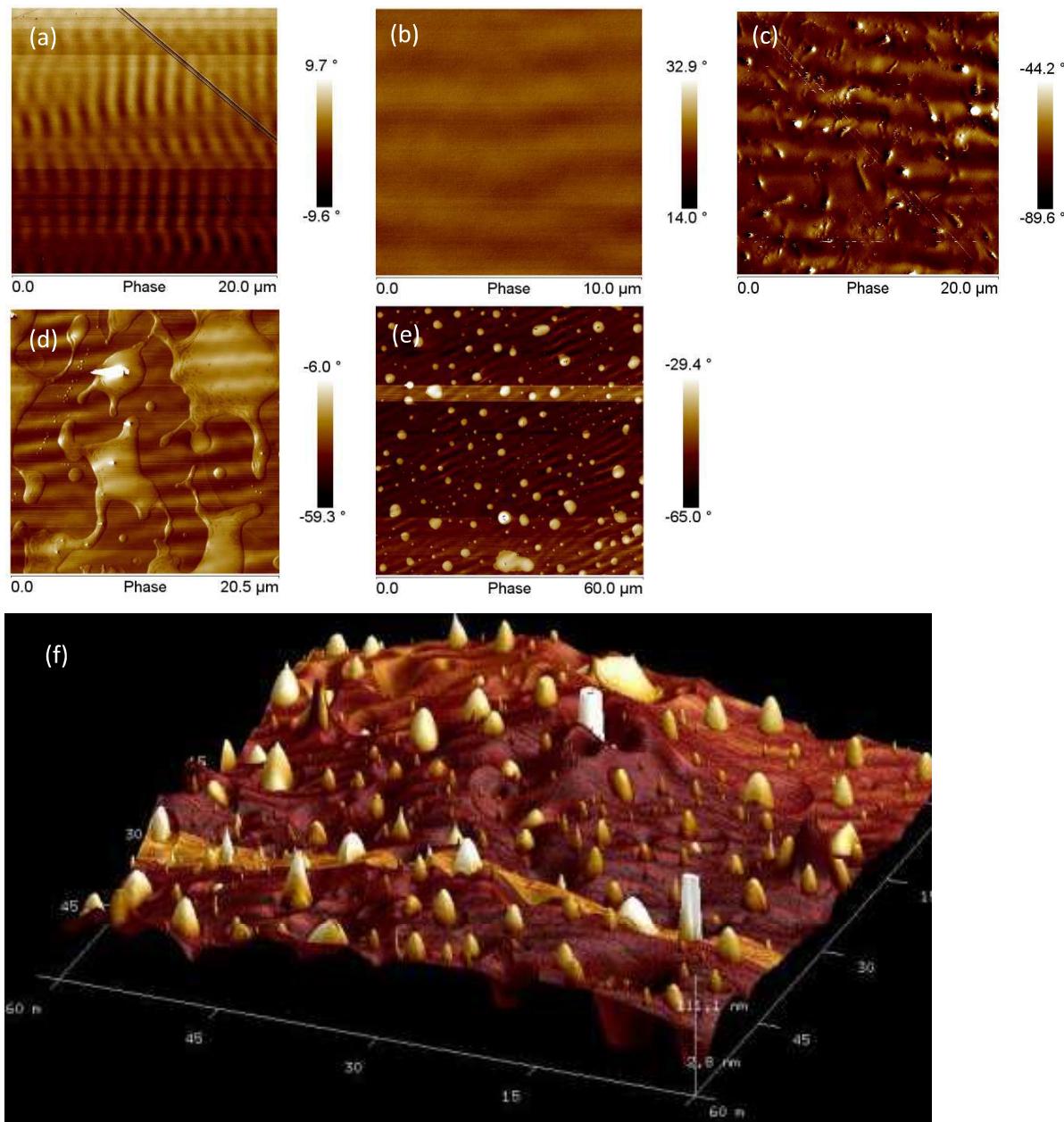


Abbildung 6.07 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Endgruppen-Modifikation, a) phase „pure“ PAI, b) phase Si-Einheiten: 3, c) phase Si-Einheiten: 10, d) phase Si-Einheiten: 63, e) phase Si-Einheiten: 120, f) Kombinierte Darstellung der Phasenverschiebung und des Oberflächenprofils (phase over topography) Si-Einheiten: 120.

Die synthetisierten Perfluoro- und Alkyl-modifizierten PAI Beschichtungen zeigen keine topographische, material-mechanische oder chemische Strukturierung in lateraler Richtung. Entsprechend zeigen die topographischen AFM Aufnahmen (Abbildung 6.08 a bis c), AFM Phasenbilder (Abbildung 6.08 d bis e) und SEM Aufnahmen (Abbildung 6.09) homogene Oberflächen - analog den konventionellen PAI Beschichtungen.

Die hier verwendeten Perfluoro- und Alkyl-Verbindungen der synthetisierten PAI's sind in der Verfügbarkeit variierender Molmassen stark beschränkt. Mit zunehmender unpolarer Segmentlänge ist für diese Systeme ebenfalls die Ausbildung von Mikrophasenstrukturierungen zu erwarten. Die Oberflächenanreicherung ist für die hergestellten Systeme dennoch gegeben, wie an steigenden Wasser-Kontaktwinkeln gezeigt.

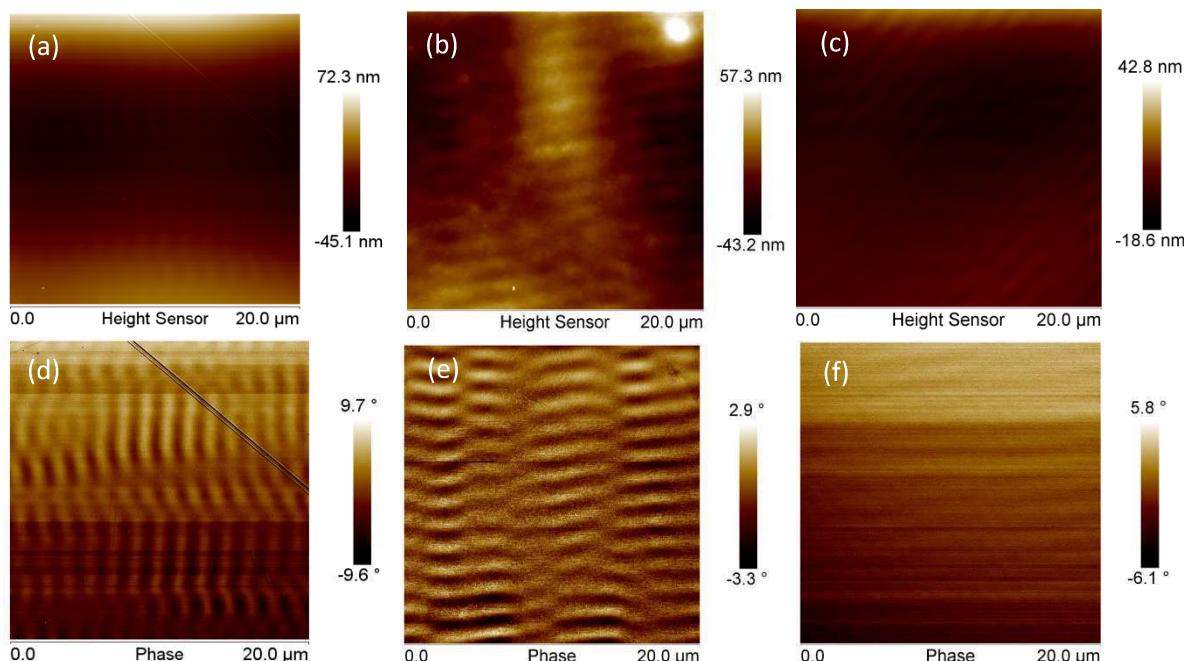


Abbildung 6.08 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Endgruppen

Modifikation, a) height: „pure“ PAI, b) height: CF_2 Einheiten: 10,

c) height: Alkyl ohne Doppelbindung, d) Phase: „pure“ PAI,

e) Phase: CF_2 Einheiten: 10, f) Phase: Alkyl ohne Doppelbindung.

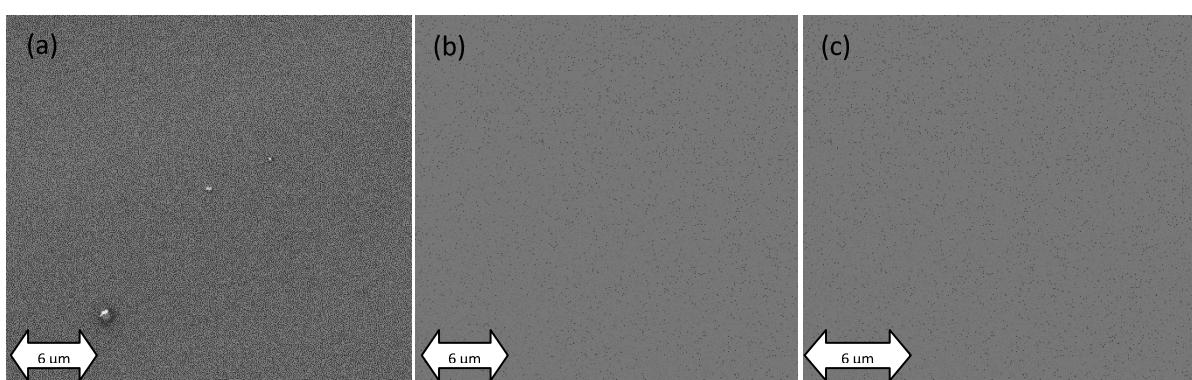


Abbildung 6.09 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Endgruppen

„Modifikation“, a) „pure“ PAI, b) Perfluoro- CF_2 -Einheiten: 10,

c) Alkyl ohne Doppelbindung.

6.5 Ergebnisse: Seitengruppen-funktionalisierte PAI Beschichtungen

Abbildung 6.10 a und b zeigen die resultierenden Reibungsergebnisse für PDMS- und Alkyl-Seitengruppen Modifikation. Der Reibungskoeffizient nimmt für PDMS-Seitengruppen Modifizierung mit Segmentlängen > 60 Si-Einheiten deutlich ab. Dabei fällt insbesondere der Reibungskoeffizient für den Polymer/Polymer Kontakt (rot) von 0,40 für reines PAI auf 0,07. Für die entsprechenden Reibungswerte der Polymer/Stahl Gleitreibung findet etwa eine Halbierung des Reibungswiderstandes von 0,25 für reines PAI auf 0,10 für Segmentlängen > 60 Si-Einheiten statt, wie bereits bei Endgruppen Modifikation beobachtet.

Die PDMS-Seitengruppen Modifikation des PAI führt analog der Endgruppen-Modifikation zu einer deutlichen Reduktion des Reibungswiderstandes entsprechender Beschichtungen. AFM Analysen der Polymer-Oberflächen zeigen wiederum eine Strukturierung mit PDMS-reichen Mikrophasen (Abbildung 6.12, 6.13, 6.14).

Die Oberflächensegregation der PDMS-Segmente wird im Anstieg des entsprechenden Wasser-Kontaktwinkel (Θ Theta, Abbildung 6.11) für die PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen deutlich. Für Segmentlängen > 60 Si-Einheiten nähert sich der Kontaktwinkel dem Wert reiner PDMS Oberflächen an (110° [93]).

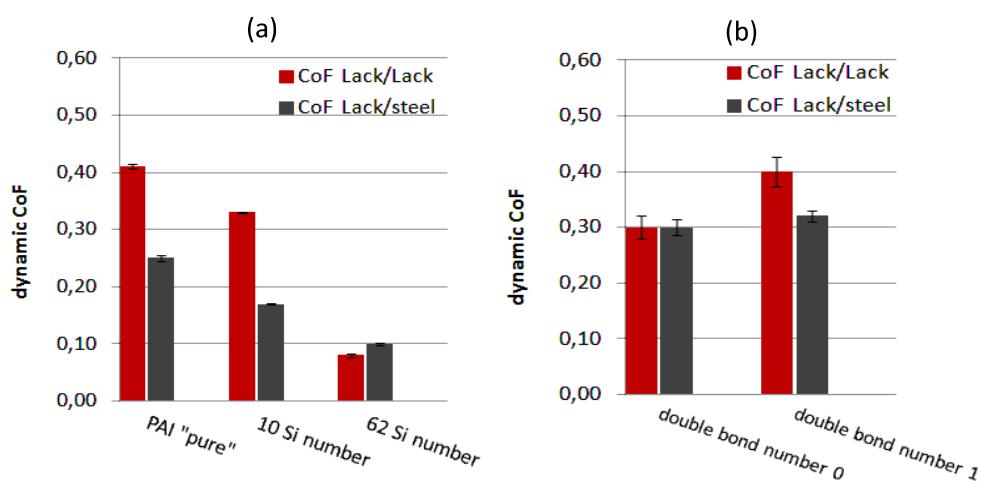


Abbildung 6.10 Reibungskoeffizienten: a) PDMS Seitengruppen modifiziert;
b) Alkyl Seitengruppen modifiziert.

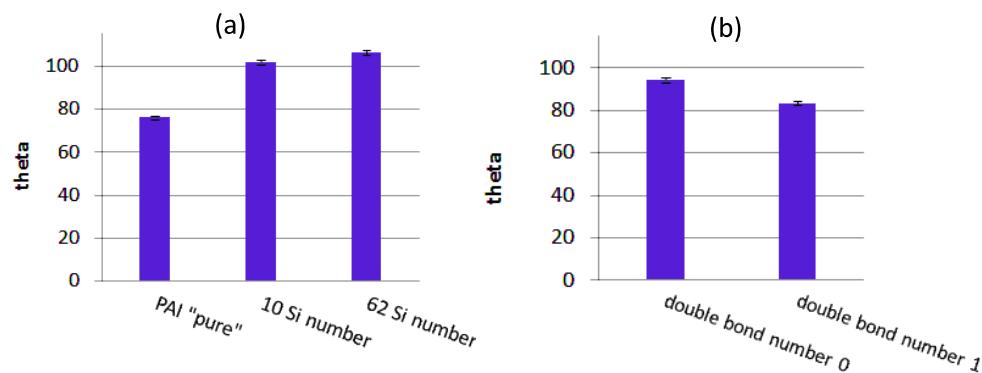


Abbildung 6.11 Wasser Kontaktwinkel: a) PDMS Seitengruppen modifiziert;
b) Alkyl Seitengruppen modifiziert.

Die Kontaktwinkelmessung von 93° zeigt für gesättigte Seitengruppen Alkyl-Modifizierung eine deutliche Oberflächensegregation an (Vergleich: Polyethylen 94° , PVC 87° [4]). Die AFM Analyse der Alkyl-modifizierten PAI Oberflächen zeigt jedoch keine Oberflächenstrukturierung.

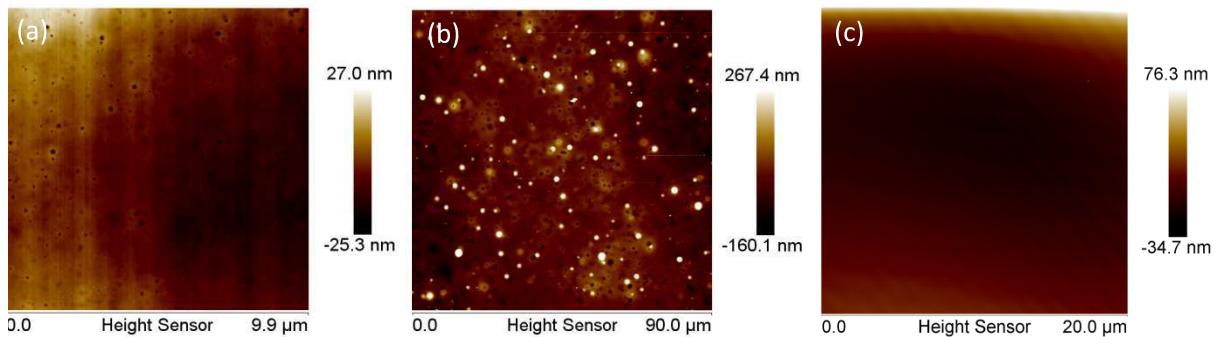


Abbildung 6.12 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen ausgewählter PAI Beschichtungen mit Seitengruppen „Modifikation“, a) Height: Si-Einheiten: 10; b) Height: Si-Einheiten: 62; g) Height: Alkyl.

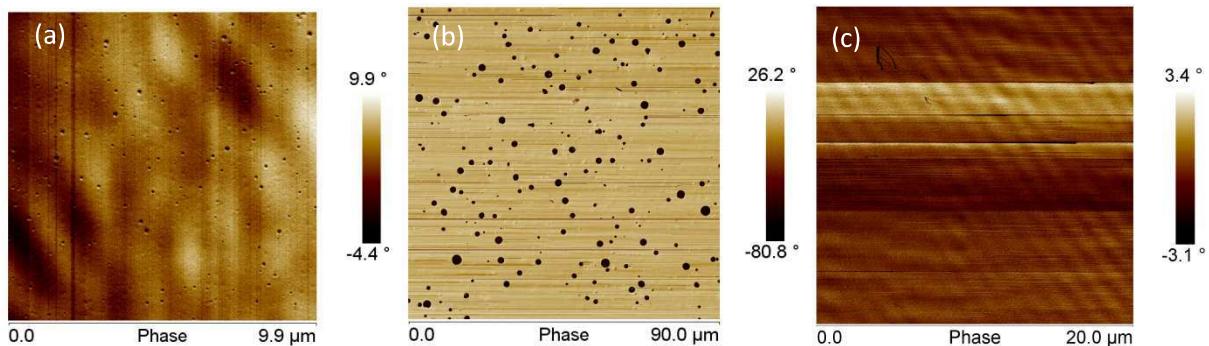


Abbildung 6.13 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen ausgewählter PAI Beschichtungen mit Seitengruppen „Modifikation“; a) Phase: Si-Einheiten: 10; b) Phase: Si-Einheiten: 62; g) Phase: Alkyl.

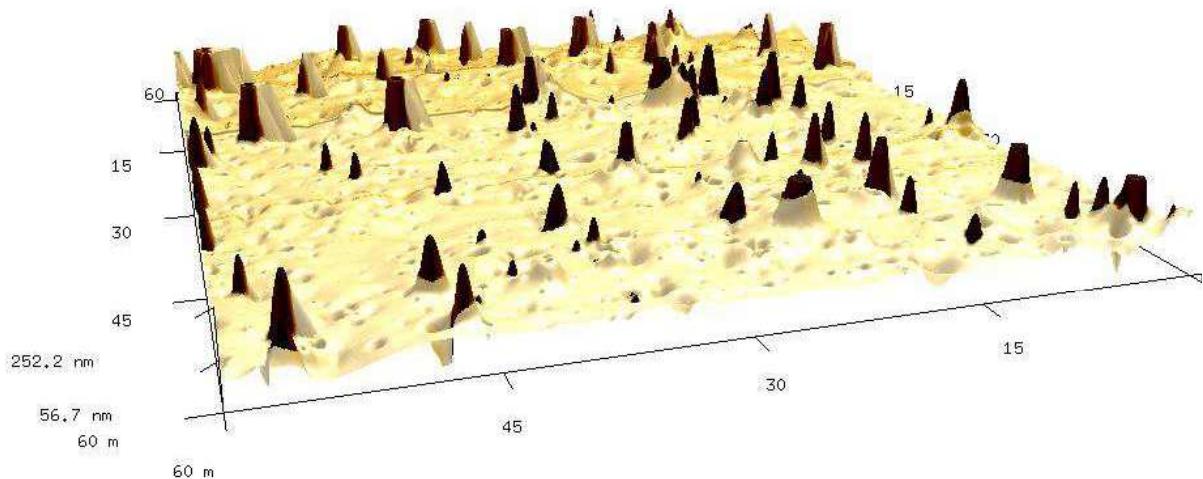


Abbildung 6.14 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen (Si-Einheiten: 62) mit Seitengruppen Modifikation in 3D „Phase over topography“.

Abbildung 6.14 ist eine kombinierte Darstellung eines 20 µm Ausschnittes der Abbildung 6.12 b und 6.13 b. Die Topographie wird als 3D Animation mit einer Farbkodierung der Phaseninformation überlagert. Die Phasenverschiebung und die Topographie Erhöhungen stimmen eindeutig überein.

6.6 Ergebnisse: Hauptketten-funktionalisierte PAI Beschichtungen

Die Modifizierung des PAI mittels α - ω -mono-funktionellen Präpolymeren ermöglicht den gezielten Einbau unpolarer Segmente variierender Kettenlänge in die Hauptkette des PAI. Die Verfügbarkeit einer breiten Anzahl variierender Molmassen α - ω -mono-funktioneller PDMS-Präpolymere ermöglicht eine genauere Betrachtung des Einflusses der Segmentlänge auf Reibungsreduktion und die entstehende Oberflächenstrukturierung.

PDMS-Modifikationen der PAI Hauptkette zeigen mit zunehmender Segmentlänge eine deutliche Reduktion des Reibungswiderstandes sowie einen steigenden Kontaktwinkel mit Wasser als Folge zunehmender Oberflächensegregation. Unerwartet ist die Abnahme des Kontaktwinkels von 99° auf 91° für PDMS-Segmente mit 66 Si-Einheiten, 336 Si-Einheiten zu 403 Si-Einheiten (Abbildung 6.16).

Der Reibungskoeffizient für den Polymer/Polymer Kontakt (rot) sinkt von 0,40 für reines PAI auf 0,09 für Segmentlängen > 336 Si-Einheiten. Die entsprechenden Reibungswerte des Polymer/Stahl Kontaktes sinken von 0,25 für reines PAI auf 0,11 für die PDMS-Segmentlänge mit 336 Si-Einheiten. Für PDMS-Segmente > 336 Si-Einheiten ist wieder ein Anstieg des Reibungskoeffizient für den Polymer/Stahl Kontakt zu beobachten.

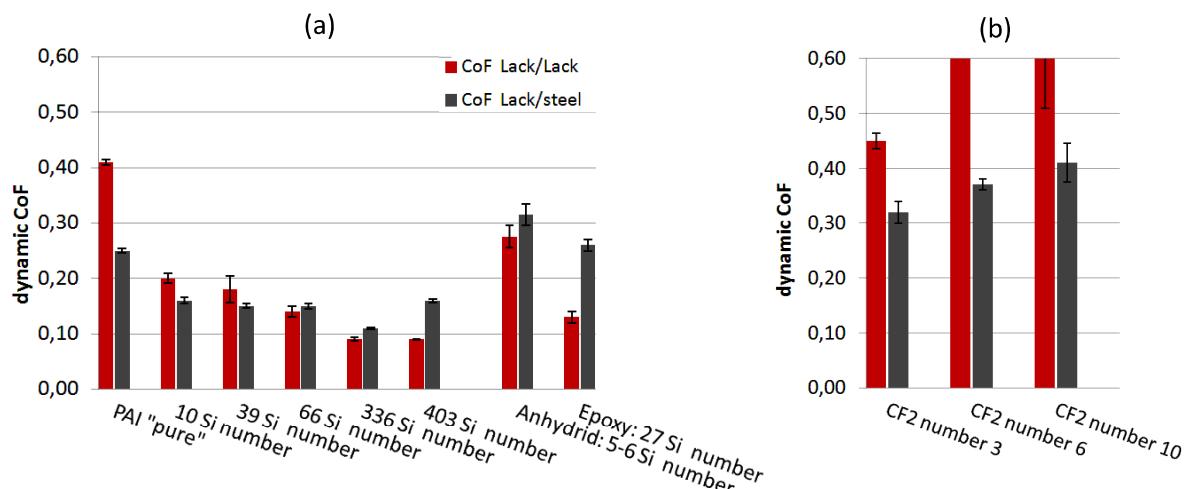


Abbildung 6.15 Reibungskoeffizienten: a) PDMS Hauptketten modifiziert;
b) Alkyl Hauptketten modifiziert.

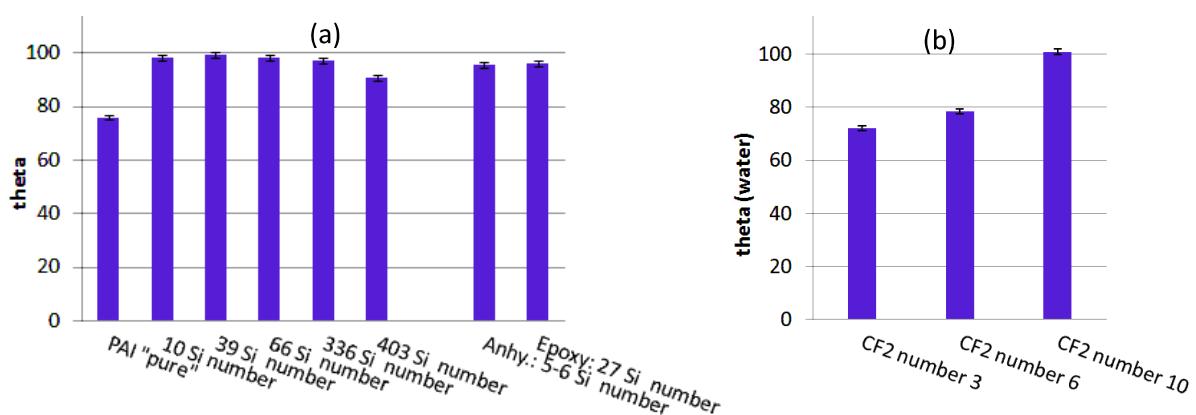


Abbildung 6.16 Wasser Kontaktwinkel: a) PDMS Hauptketten modifiziert;
b) Perluoro-Alkyl Hauptketten modifiziert.

Die Perfluoro-Modifizierung der PAI Hauptkette zeigt wie die Endgruppenmodifikation keine Oberflächenstrukturierung und keine Reibungsreduktion. Der Reibungskoeffizient für den Polymer/Stahl und insbesondere für den Polymer/Polymer Kontakt steigt mit zunehmender Segmentlänge perfluorierter α - ω -Carbonsäuren in der PAI Hauptkette.

Der Anstieg des Kontaktwinkels für perfluorierte Segmentlängen mit 10 CF₂-Einheiten zeigt eine deutliche Oberflächensegregation. Der maximale Kontaktwinkel ist 100°, für Perfluoro-Endgruppen Modifikation (Absatz 6.4) wurde maximal 110° erreicht.

Oberflächenstrukturierung

Abbildung 6.18 und 6.19 zeigen die Oberflächenstrukturierung der Hauptketten modifizierten PAI-PDMS-Copolymer Beschichtungen im Höhen- (Height) und Phasen-Signal. Es zeigen sich wiederum Phasenseparationen entsprechend der PDMS-Endgruppen und Seitengruppen-Modifizierung. Die Oberflächenbelegung und Ausdehnung der einzelnen PDMS-reichen Mikrophasenseparationen ist jedoch deutlich kleiner. PDMS-Endgruppen modifizierte PAI's zeigen Mikro-Phasenseparations Strukturierungen mit 0,5 bis 10 µm Durchmesser bei PDMS Segmentlängen > 60 Si-Einheiten mit hohem Phasenkontrast. Entsprechende PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen mit Hauptketten Modifizierung zeigen deutlich kleinere Strukturen der PDMS-reichen Phasenseparationen. Der Kontrast im Phasen Signal ist zudem deutlich geringer (Abbildung 6.19).

Auffällig ist das Erscheinungsbild PDMS-reicher Mikro-Phasenseparationen. Im Gegensatz zur PDMS-Endgruppen und Seitengruppen-Modifikation zeigen Phasenseparationen in Beschichtungen mit Hauptketten-Modifizierung 0,2 bis 2 µm breite und ca. 50 nm tiefe Krater mit erhöhtem Seitenrand. Die Abbildung der Topographie mittels Tapping Mode AFM ist stark abhängig von der Normalkraft die mittels Cantilever-Spitze im Substratkontakt auf die Oberfläche ausgeübt wird. Weiche oder „quasi“ flüssige Bereiche der Oberfläche können leicht deformiert werden, bzw. nicht abgebildet werden. Eine gut benetzende Flüssigkeit kann die Cantilever-Spitze benetzen und „aufnehmen“. Abgebildet wird der härtere Untergrund, die PAI Matrix. Abbildung 6.17 zeigt das sich ändernde Erscheinungsbild mittels erhöhter Normalkraft.

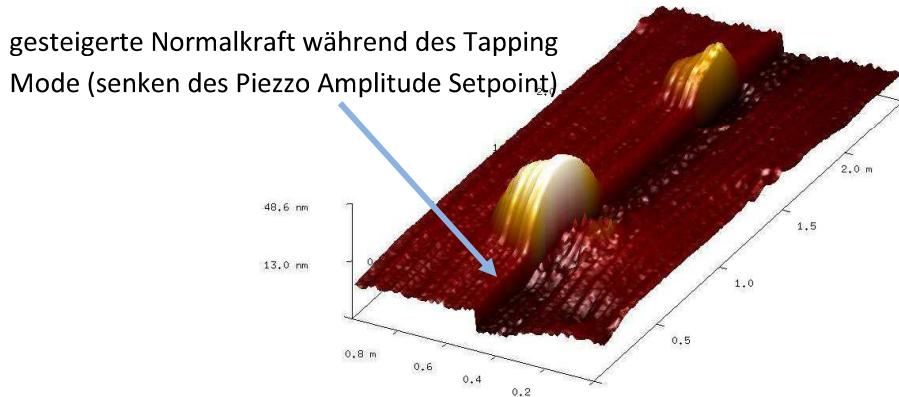


Abbildung 6.17 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer PDMS reichen Phasenseparation in PDMS-Endgruppen modifiziertem PAI.

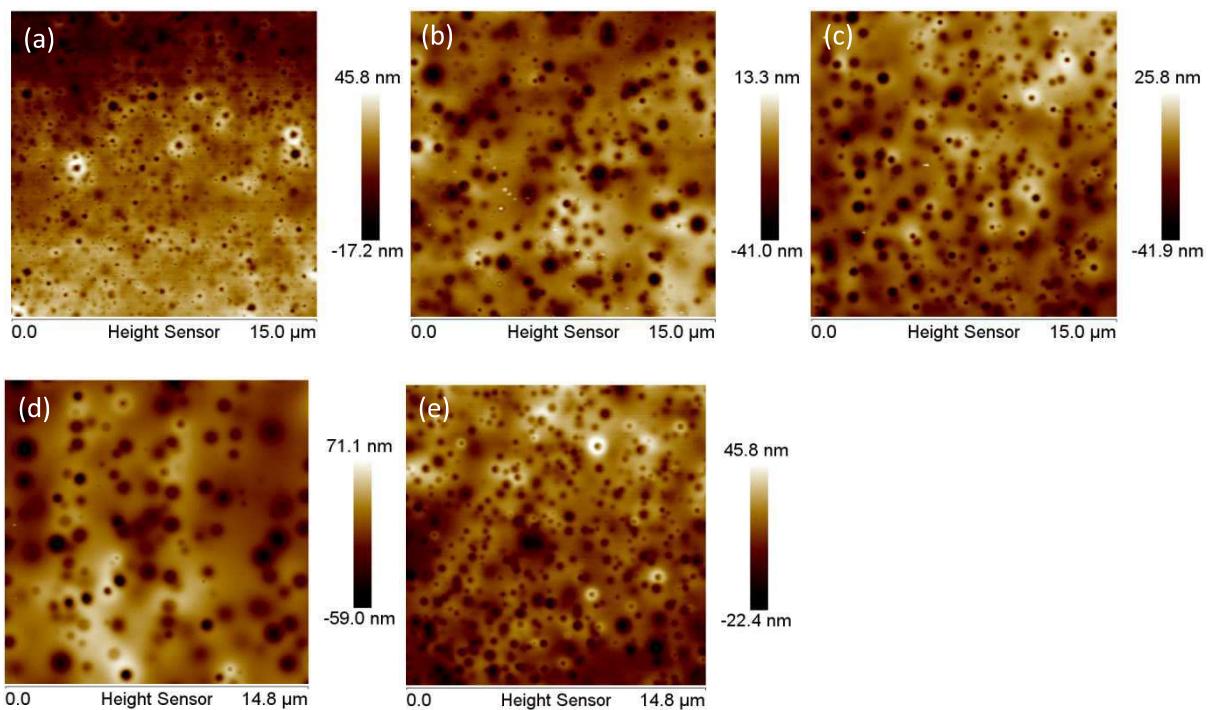


Abbildung 6.18 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Hauptketten „Modifikation“, a) Height Si-Einheiten: 10, b) Height Si-Einheiten: 39, c) Height Si-Einheiten: 66, d) Height Si-Einheiten: 336, e) Height Si-Einheiten: 403.

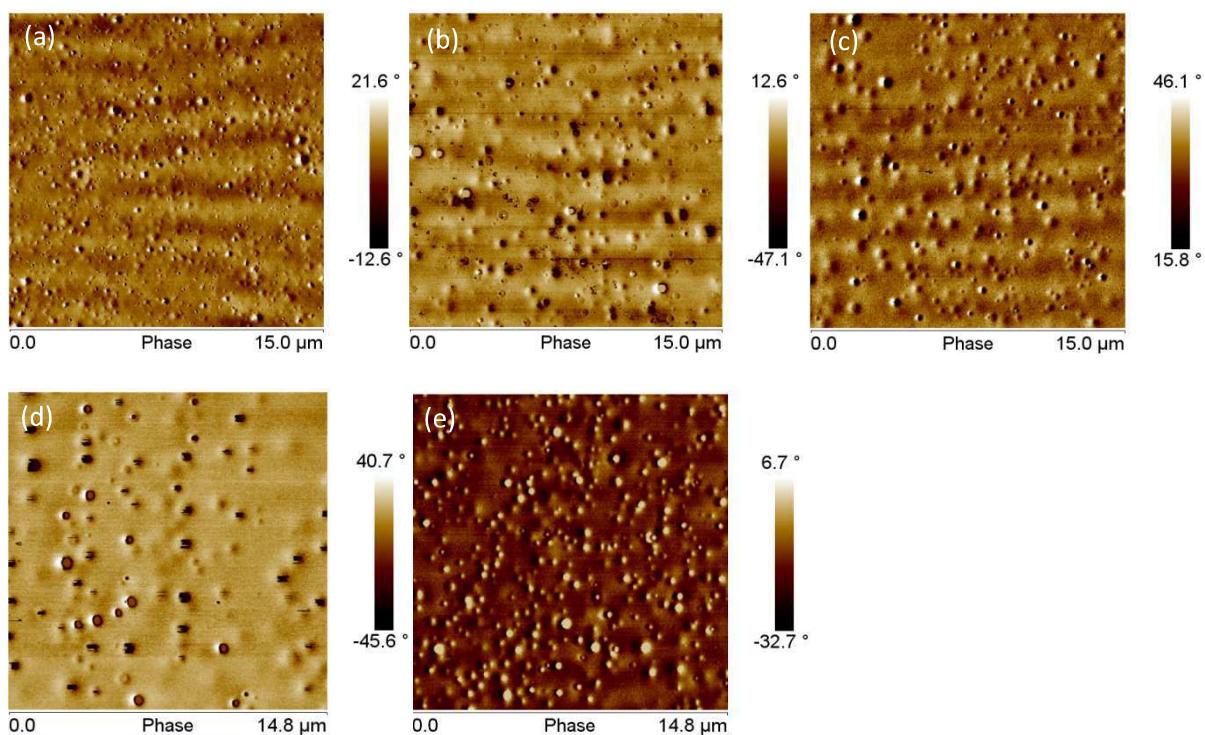


Abbildung 6.19 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Hauptketten „Modifikation“, a) Phase Si-Einheiten: 10, b) Phase Si-Einheiten: 39, c) Phase Si-Einheiten: 66, d) Phase Si-Einheiten: 336, e) Phase Si-Einheiten: 403.

6.7 Ergebnisse: Polyamidimid Modifikation mit reaktiven PDMS-Copolymeren

Die Struktur der statistischen Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethoxan-Präpolymere führt bei Copolymerisation in der PAI Synthese direkt zu einer Kombination aus Endgruppen- Seitengruppen- und Hauptketten-Modifikation des PAI.

PAI-PDMS Copolymeren mit Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethoxan-Präpolymeren zeigen eine deutliche Reduktion des Reibungswiderstandes für die Polymer/Polymer Reibung, jedoch keine Verbesserung der Polymer/Stahl Reibung (Abbildung 6.20). Der hohe Kontaktwinkel mit Wasser belegt eine deutliche Oberflächensegregation der PDMS-Segmente (Abbildung 6.21).

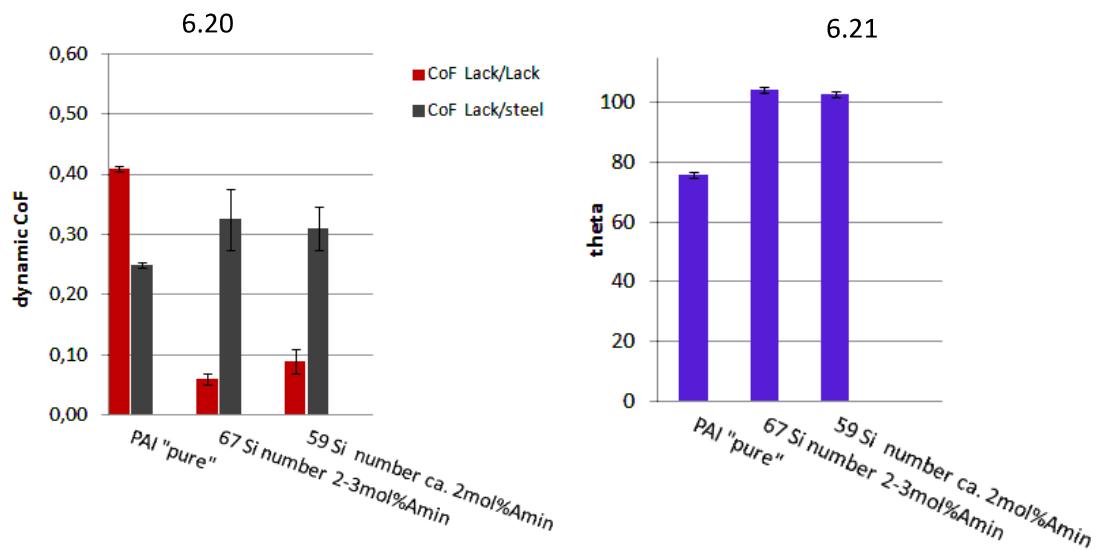


Abbildung 6.20 Reibungskoeffizienten Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethoxan-Präpolymere modifizierter PAI's.

Abbildung 6.21 Wasser Kontaktwinkel Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethoxan-Präpolymere modifizierter PAI's.

Oberflächenstrukturierung

Die AFM Analysen der Beschichtungsoberflächen mit Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethyldimethoxan-Präpolymere modifizierten PAI's (Abbildung 6.22 und 6.23) zeigen ein Erscheinungsbild ähnlich einem PDMS-Hauptketten modifiziertem PAI. Die PDMS-reichen Phasenseparationen in entsprechenden PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen sind 0,2 bis 2 μm breite und ca. 50 nm tiefe Krater mit erhöhtem Seitenrand.

Die Topographieabbildung ist wie bereits beschrieben stark abhängig von der Normalkraft die mittels Cantilever-Spitze im Substratkontakt auf die Oberfläche ausgeübt wird. Entsprechend können auch hier sehr weiche, „quasi“ flüssige Bereiche der Oberfläche irreführend als Vertiefung dargestellt werden.

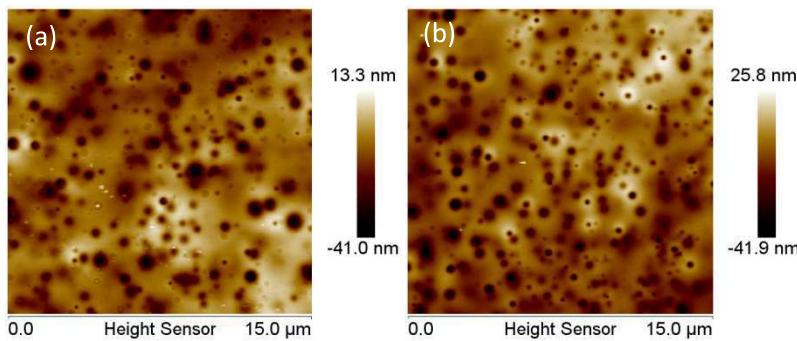


Abbildung 6.22 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethylsiloxan-Präpolymer modifizierte PAI's,
a) Height Si-Einheiten: 59, b) Height Si-Einheiten: 67.

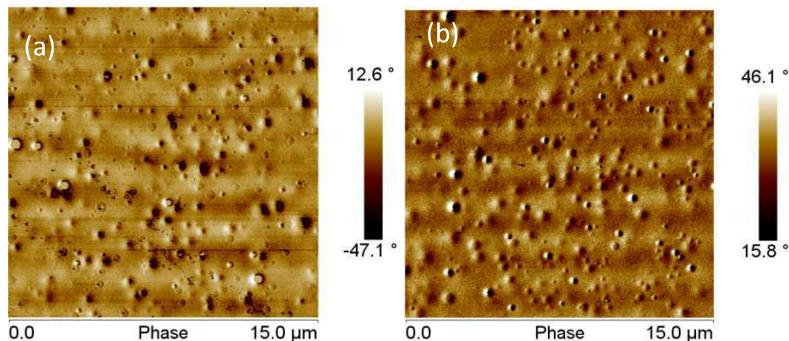


Abbildung 6.23 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen für PAI Beschichtungen mit Dimethylsiloxan-co-Aminopropylmethylsiloxan-Präpolymer modifizierte PAI's,
a) Phase Si-Einheiten: 59, b) Phase Si-Einheiten: 67.

6.8 Zusammenfassung Ergebnisse: Reibung und Oberflächenstrukturierung

Die beabsichtigte Reibungsreduktion wird ausschließlich über PAI-PDMS Copolymeren mit ausreichender PDMS-Segmentlänge erreicht. Insbesondere Endgruppen und Seitengruppen modifizierte PAI's mit Segmentlängen > 60 Si-Einheiten zeigen deutlich reduzierte Reibungswiderstände. Für die Polymer/Polymer Reibungskoeffizienten findet hier eine Verschiebung des Reibungsniveaus um eine Zehnerpotenz statt (0,4 zu 0,04). Für die Polymer/Stahl Reibung wird maximal eine Reduktion der Reibung um 60% von 0,25 auf 0,10 erreicht. Im Vergleich hierzu kann bei dem nachträglichen Auftrag von linearem PDMS als Schmiermittel die Polymer/Stahl Reibung auf ca. 0,05 im Reibungskoeffizienten gesenkt werden.

Entsprechende Oberflächen der PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen weisen eine deutliche Strukturierung mit PDMS-reichen Phasenseparationen auf. Die Phasenseparationen variieren in ihrer lateralen und vertikalen Ausdehnung und zeigen einen starken Materialkontrast im Phasenbild der AFM Analyse. Die Strukturierungen erscheinen als weiche „quasi“ flüssige Phasen, eingebettet in der harten PAI Matrix. Die größten Phasenseparations-Strukturen mit stärkstem Phasenkontrast zeigen Endgruppen und Seitengruppen modifizierte PAI's mit Segmentlängen > 60 Si-Einheiten. Diese weisen gleichzeitig den niedrigsten Reibungswiderstand aufweisen. Eine Kombination aus PDMS-Endgruppen und Seitengruppen modifiziertem PAI wird in Kapitel 9 vorgestellt.

7 Oberflächenstrukturierung und Reibungsreduktion

7.1 Oberflächenstrukturen und Reibungsreduktion in Abhängigkeit der Polymerstruktur

In den Kapiteln 5 und 6 wurde die Synthese von PAI Copolymeren unter Verwendung von PDMS-Präpolymeren, perfluorierten Alkylverbindungen und gesättigten bzw. ungesättigten Alkylverbindungen vorgestellt. Dabei wurde sowohl die Polymerstruktur als auch die Segmentlänge der verwendeten „Modifizierer“ variiert. Die Oberflächenstrukturierung und Reibungseigenschaften wurden getestet und vergleichend dargestellt. Hier fällt sofort die Besonderheit der PAI-PDMS Copolymeren in den hervorragenden Reibungseigenschaften auf, sowie die auffällige Oberflächenstrukturierung. Alkyl und Perfluoroalkyl modifizierte PAI Copolymeren zeigen hingegen keine relevante Reibungsreduktion. Auch die Oberflächen der Alkyl und Perfluoroalkyl modifizierten Beschichtungen sind homogen glatt wie nicht modifizierte konventioneller PAI Beschichtungen.

Insbesondere PAI-PDMS Copolymeren mit Endgruppen- und Seitengruppenmodifizierung zeigen eine sehr gute Reibungsverbesserung, gepaart mit deutlicher Oberflächenstrukturierung. Abbildung 7.01 und 7.02 zeigen eine Übersicht der Reibungskoeffizienten und der entsprechenden Wasser-Kontaktwinkel als Indikator für die Oberflächensegregation der PDMS-Segmente an die Beschichtungsoberfläche.

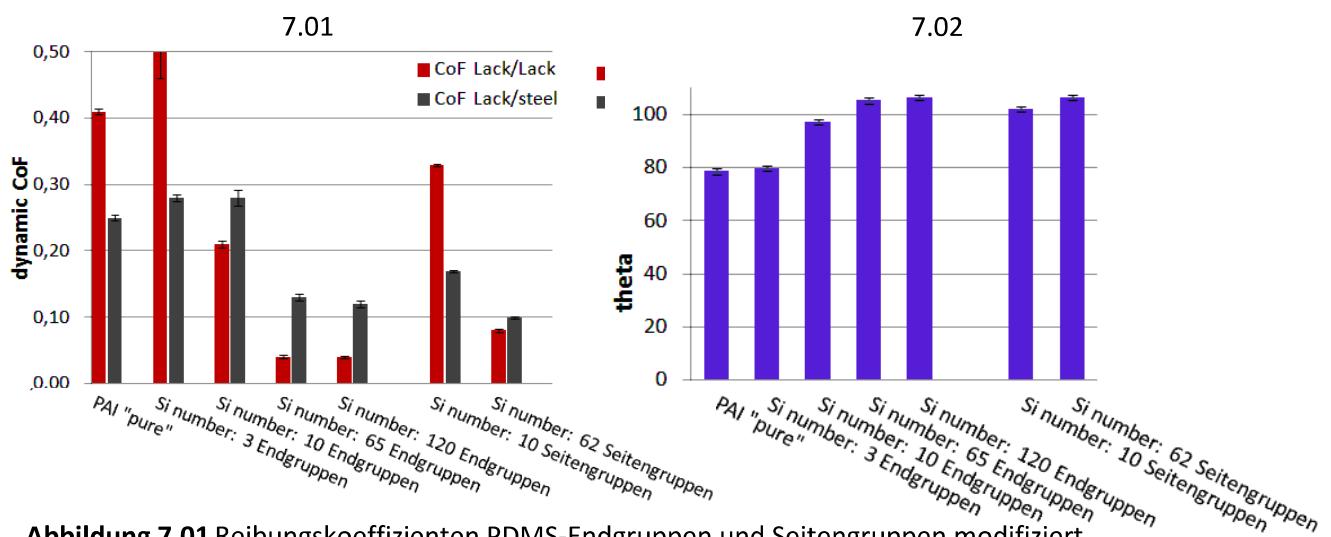


Abbildung 7.01 Reibungskoeffizienten PDMS-Endgruppen und Seitengruppen modifiziert.

Abbildung 7.02 Wasser Kontaktwinkel PDMS-Endgruppen und Seitengruppen modifiziert.

Die Polymer/Polymer Reibung zeigt für PDMS-Segmentlängen > 60 Si Einheiten einen starken Abfall des Reibungskoeffizienten von $\geq 0,4$ bei Segmentlänge ≤ 3 über ca. 0,2 für Segmentlänge 10 auf einen Reibungskoeffizienten von 0,04 für Segmentlängen > 60 . Für eine weitere Verdopplung der PDMS-Segmentlänge wird nur noch eine leichte Reduktion der Polymer/Stahl Reibung beobachtet.

Das Absinken des Reibungswiderstandes der Polymer/Polymer Reibung auf ein deutlich niedrigeres Niveau zeigt ein verändertes Reibungsregime an. Der Verlauf des Stribeck Diagramms in Abbildung 7.03 zeigt einen Abfall des Reibungskoeffizienten für den Übergang von der Grenzschichtreibung zur hydrodynamischen Reibung (Kapitel 2, [2, 3, 4]). Im Zwischenbereich der Mischreibung findet sowohl Grenzschichtreibung (Boundary Lubrication) als auch hydrodynamische bzw. elastohydrodynamische Reibung statt (auch: (Elasto)Hydrodynamic Lubrication; Elastohydrodynamische Schmierung).

Korrespondierend zum Abfall des Reibungskoeffizienten steigt der Wasserkontaktwinkel auf 109°. Dies entspricht annähernd dem eines reinen glatten PDMS Substrates [94].

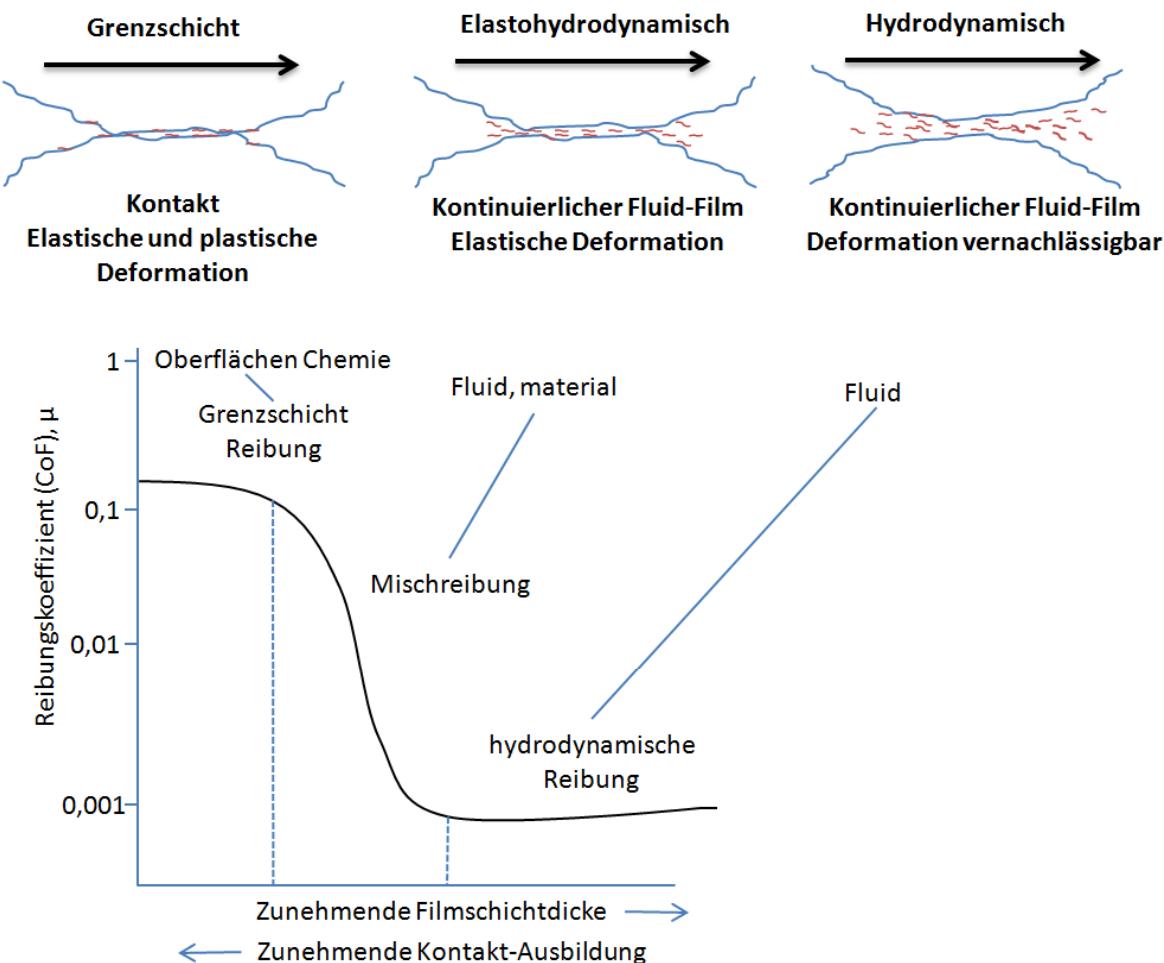


Abbildung 7.03 Stribeck Diagramm und Vergleich der Kontaktausbildung bei unterschiedlichen Reibungsregimen.

Die Polymer/Stahl Reibung zeigt ebenfalls ein Absinken des Reibungswiderstandes. Hier zeigt sich in grober Näherung nur eine Halbierung und kein Absinken um den Faktor 10 entsprechend der Polymer/Polymer Reibung. Der Reibungswiderstand bleibt höher im Vergleich zur Polymer/Polymer Reibung. Dies zeigt, dass die Polymer/Stahl Reibung wesentlich durch Grenzschichtreibung bestimmt ist und eine (Elasto)hydrodynamische Reibung nicht erreicht wird.

Oberflächenstrukturierung

Entsprechend der Reibungsreduktion findet eine Selbststrukturierung der Beschichtungsfläche mit PDMS-reichen Mikrophasenseparationen statt. Die Strukturierung ist abhängig von der Segmentlänge und Polymerstruktur. In Abbildung 7.04 sind exemplarisch die AFM Analysen für PDMS-Endgruppen modifizierte PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen aufgeführt. Für eine Segmentlänge mit 10 Si-Einheiten bildet sich zunächst eine topographisch wumartige Struktur aus. Für Segmentlänge 65 bzw. 125 werden inselartige Strukturen mit hohem Phasenkontrast sichtbar. Insbesondere für Segmentlänge 125, sowie für zunehmende höhere PDMS-Anteile im PAI-PDMS Copolymeren bilden sich perkolierende Strukturen aus PDMS-reichen Mikrophasen.

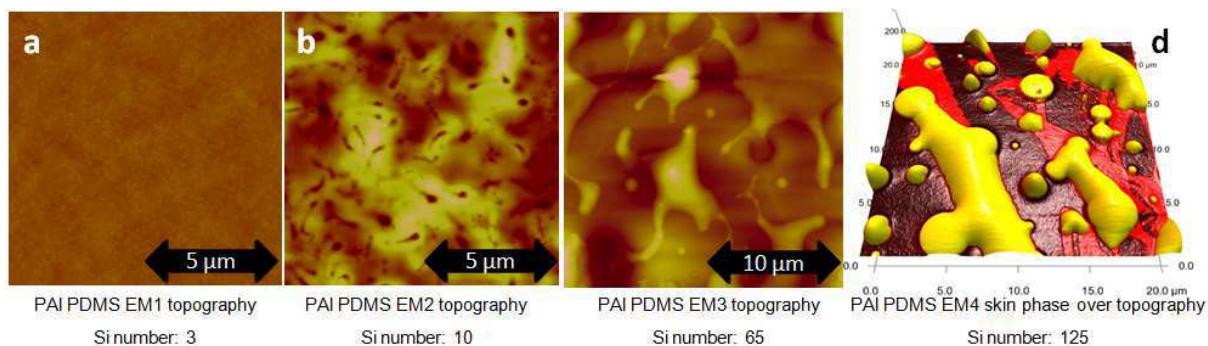


Abbildung 7.04 Oberflächenstrukturierung für PAI-PDMS Endgruppen Copolymeren.

Eine besonders regelmäßige Oberflächenstrukturierung der PDMS-Mikrophasen wird durch PAI-PDMS-PAI (ABA) Copolymeren erreicht (Abbildung 7.05). Diese weisen jedoch nur eine mäßige Reibungsverbesserung auf.

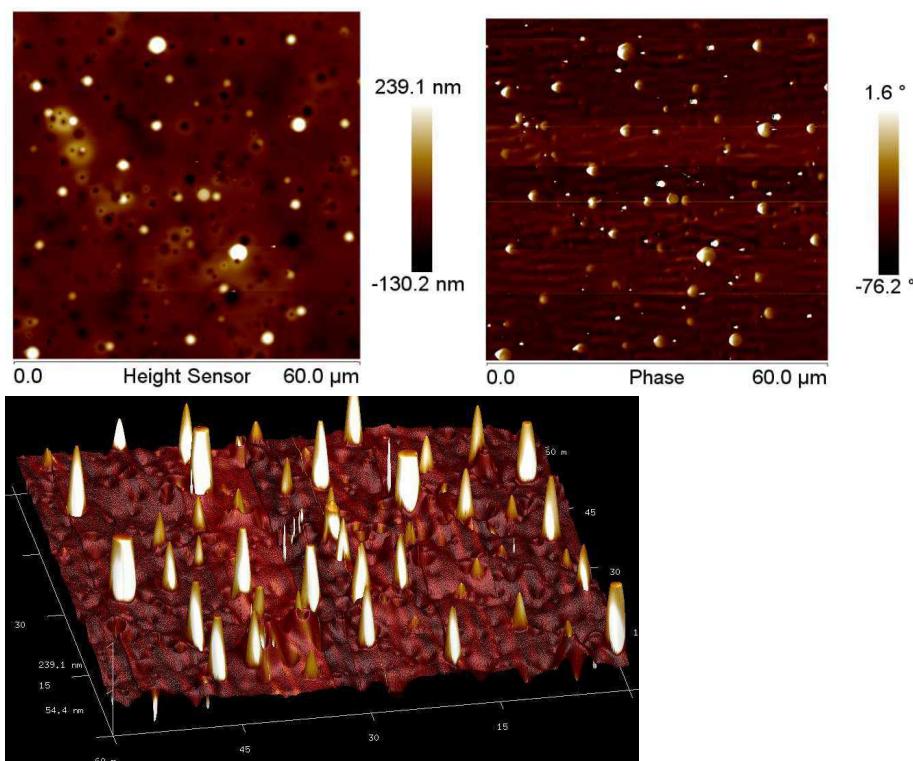


Abbildung 7.05 Oben: Oberflächenstrukturierung für PAI-PDMS-PAI (ABA) Copolymeren mit Segmentlänge von 39 Si-Einheiten; unten: 3D „Phase over Topography“.

In Abbildung 7.06 ist die resultierende Oberflächenstruktur für PAI-PDMS Copolymer (PDMS-Endgruppen und Seitengruppen Copolymer) und ABA Copolymer (PAI mit PDMS-Hauptketten Modifikation) schematisch dargestellt.

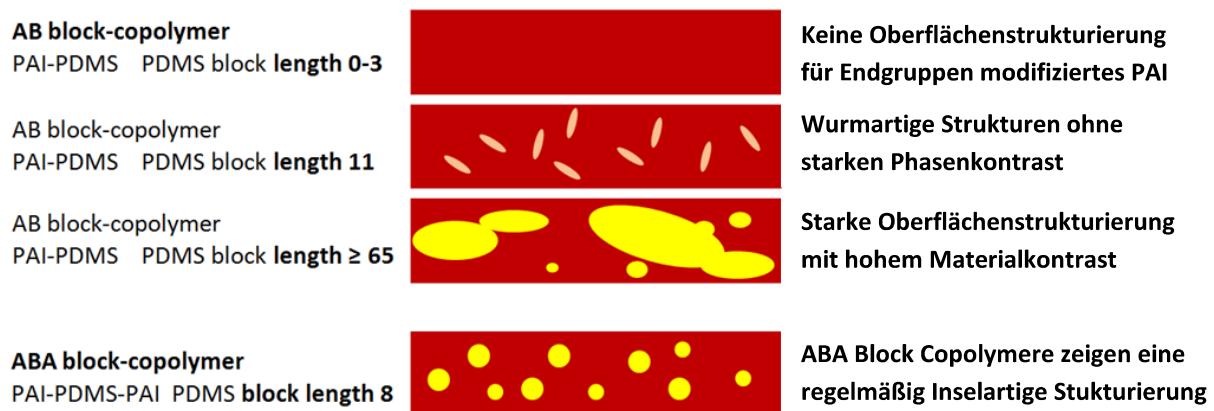


Abbildung 7.06 Schema zur Oberflächenstrukturierung für PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen.

Nanomechanische Oberflächen Charakterisierung

Zusätzlich zur klassischen Tapping Mode AFM Analyse wurde die quantitative nanomechanische HarmoniX Mode Analyse (Kapitel 3.1.2) an einer ABA-Copolymer-Beschichtung durchgeführt. Abbildung 7.07 zeigt zum Topographiebild zusätzlich Adhäsion, Modul und Energiedissipation.

Die PDMS-reichen Weichphasen zeigen erwartungsgemäß sehr geringe E-Moduli im Vergleich zur harten PAI Matrix.

Höhere Energiedissipation im Bereich der PDMS Mikrophasen ist auf die viskosen bzw. viskoelastischen Eigenschaften der verwendeten linearen PDMS-Präpolymere zurückzuführen. PDMS weist eine sehr niedrige T_g (-130°C [10]) auf und wird zudem als nicht verzweigtes, nicht vernetztes Segment in das Copolymer eingebaut. Die PDMS-Beweglichkeit wird über die kovalente Verknüpfung zur PAI Matrix jedoch reduziert.

Die reduzierte Adhäsion der PDMS Mikrophasen kann auf die geringere Wechselwirkung mit der AFM Spitze zurückgeführt werden. Die Spitze löst sich leichter aus dem Polymer Kontakt.

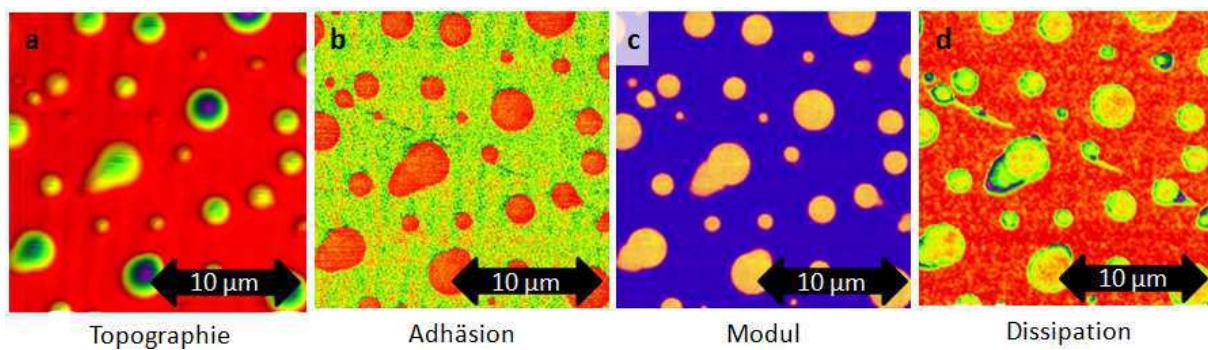


Abbildung 7.07 Nanomechanische AFM Analyse (HarmoniX Mode) einer ABA PAI-PDMS Copolymer Beschichtung.

PDMS Mikrophasenstrukturierung als gebundene Flüssigkeit („Tethered Liquid“)

Die unterdrückte Migrationsfähigkeit der gebundenen PDMS-Präpolymere kann mittels Lösemittel Behandlung nachgewiesen werden. Die PDMS Mikrophasenstrukturierung und der Reibungskoeffizient ändern sich trotz wiederholtem Abwaschen mit Ethanol und Aceton nicht. Abbildung 7.08 zeigt eine entsprechend Ethanol behandelte PAI-PDMS Copolymer Beschichtung. Nach mehrmaligem spülen mit Ethanol und Aceton Behandlung (Spülen) sind die PDMS-Mikrophasen praktisch unverändert auf der Beschichtungssoberfläche vorhanden. Diese Beständigkeit ist auf die kovalente Anbindung des PDMS im PAI-PDMS Copolymeren zurückzuführen. Es kann teilweise eine leichte Abschwächung des Phasenkontrastes festgestellt werden. Dies kann als partielles Auflösen der in PDMS-reichen Mikrophasen eingelagerten PAI-PDMS Copolymeren gedeutet werden oder der nicht quantitativen AFM-Phasen Analyse zugeschrieben werden.

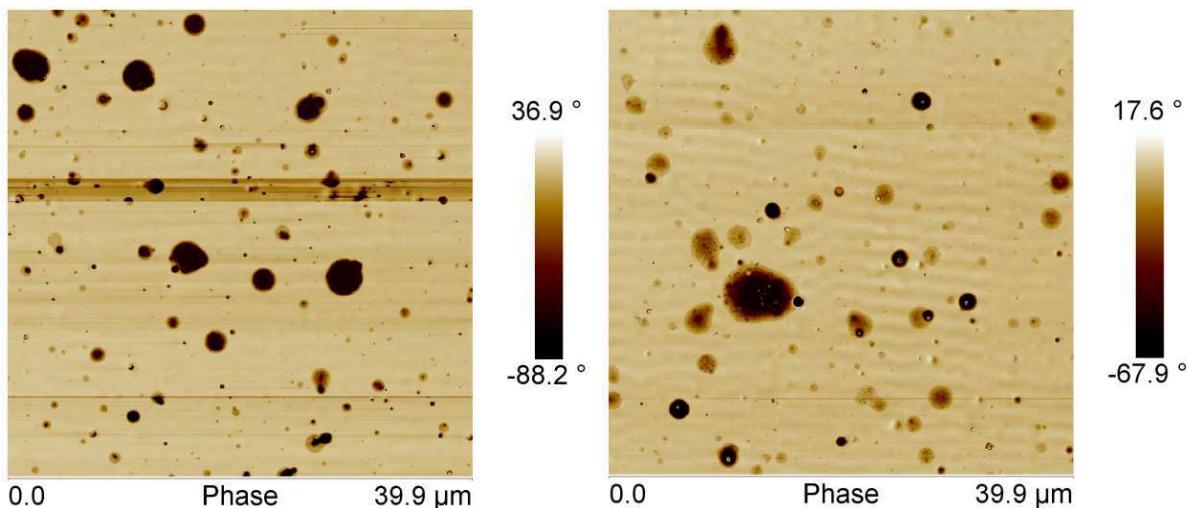


Abbildung 7.08 Links: AFM Analyse „Urzustand“;
Rechts AFM Analyse nach Ethanol/Aceton Behandlung.

Mechanisch kann die Mikrophasenstrukturierung durch den Abtrag der oberen Schichten zerstört werden, wie in Abbildung 7.09 dargestellt. Nach intensiver abrasiver mechanischer Behandlung (Hartkunststoffbürste und Tensid-Wasser Spülösung) sind im AFM Phasenbild praktisch keine detektierbaren Mikrophasenseparationen mehr vorhanden.

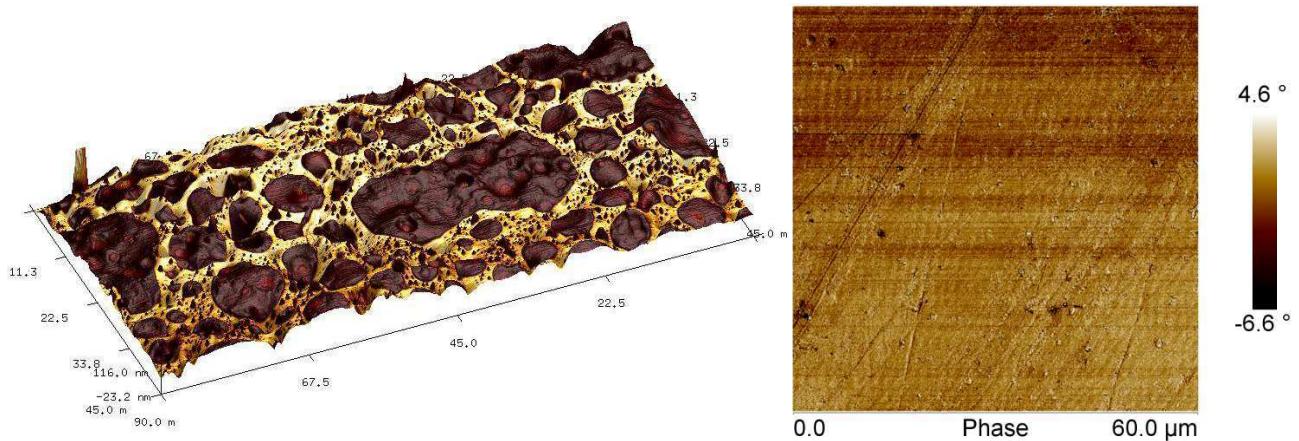


Abbildung 7.09 links: AFM „Phase over Topography“ Abbildung „Urzustand“ (PAI PDMS M 2.1):
Mikrophasenseparationen sind deutlich sichtbar (Phasenverschiebung: schwarz);
Rechts: Das AFM Phasenbild nach mechanischer Behandlung („Bürsten“) zeigt eine
näherungsweise vollständige Entfernung aller Mikrophasenseparationen.

Zusammenfassung

Reibungsreduktion und Oberflächenstrukturierung stehen in einem direkten Zusammenhang und sind auf die Segregation von PDMS-reichen Mikrodomänen an der mit PAI-PDMS-Copolymer beschichteten Oberfläche zurückzuführen.

Die Strukturierung der Oberfläche ist wesentlich durch die Polymerarchitektur bestimmt und von der Segmentlänge der verwendete PDMS-Präpolymere abhängig. Die Mikrophasenseparationen zeigen ein quasi flüssiges Verhalten.

7.2 Normalkraft und Frequenzabhängiges AFM Profil an PDMS-Mikrophasenstrukturierten PAI-PDMS Copolymer-Beschichtungen

Für die weitere Analyse der PDMS-Mikrophasen Strukturierung wurden Polymerstruktur und PDMS-Segmentlänge der synthetisierten PAI-PDMS Blockcopolymere variiert. Insbesondere ABA PAI-PDMS Copolymeren zeigen eine geordnete inselartige Phasenstrukturierung der Beschichtungsoberfläche. Aufgrund der viskosen quasi flüssigen Eigenschaften der Mikrophasen können diese in der AFM Analyse einerseits als Erhebungen oder als Senken detektiert werden. Abbildung 7.11 (wie bereits Abbildung 6.15) und 7.12 zeigen den Einfluss der Normalkraft der AFM Spitze im Kontakt mit der Oberfläche für einen PDMS-Endgruppen modifizierten PAI-Lack. Bei Erhöhung der Normalkraft (Absenken des Amplitude Setpoint während der Tapping Mode Analyse) ändert sich das topologische Abbild. Erhöhungen erscheinen bei erhöhter Normalkraft flach (7.11 und 7.13 unten) oder als Senken (7.11 und 7.13 oben).

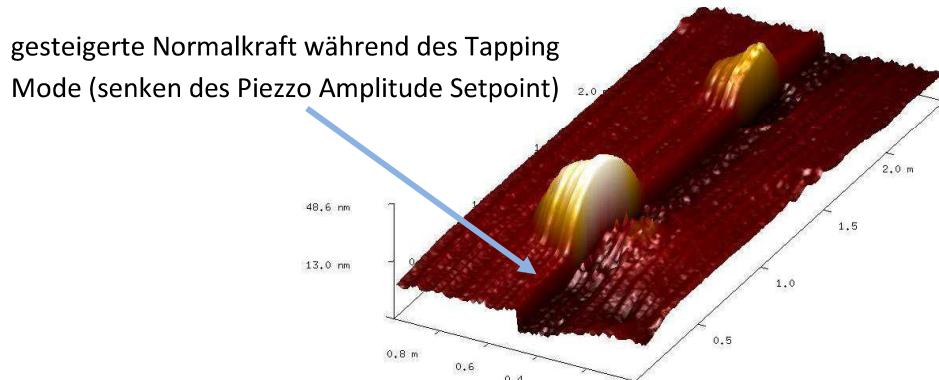


Abbildung 7.11 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer PDMS reichen Phasenseparation in PDMS-Endgruppen modifiziertem PAI. (Entsprechend Abbildung 6.15).

Abbildung 7.12 und 7.13 zeigen ebenfalls den Effekt der geänderten Normalkraft durch Absenken des Amplitude Setpoints. Abbildung 7.11 (entsprechend Abbildung 6.15) wird hier zur Veranschaulichung wiederholt aufgeführt.

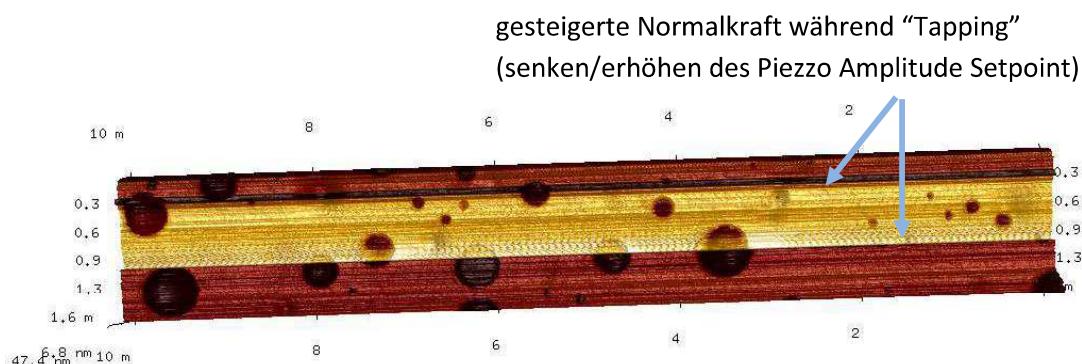


Abbildung 7.12 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer PDMS-Mikrophasenstrukturierung.

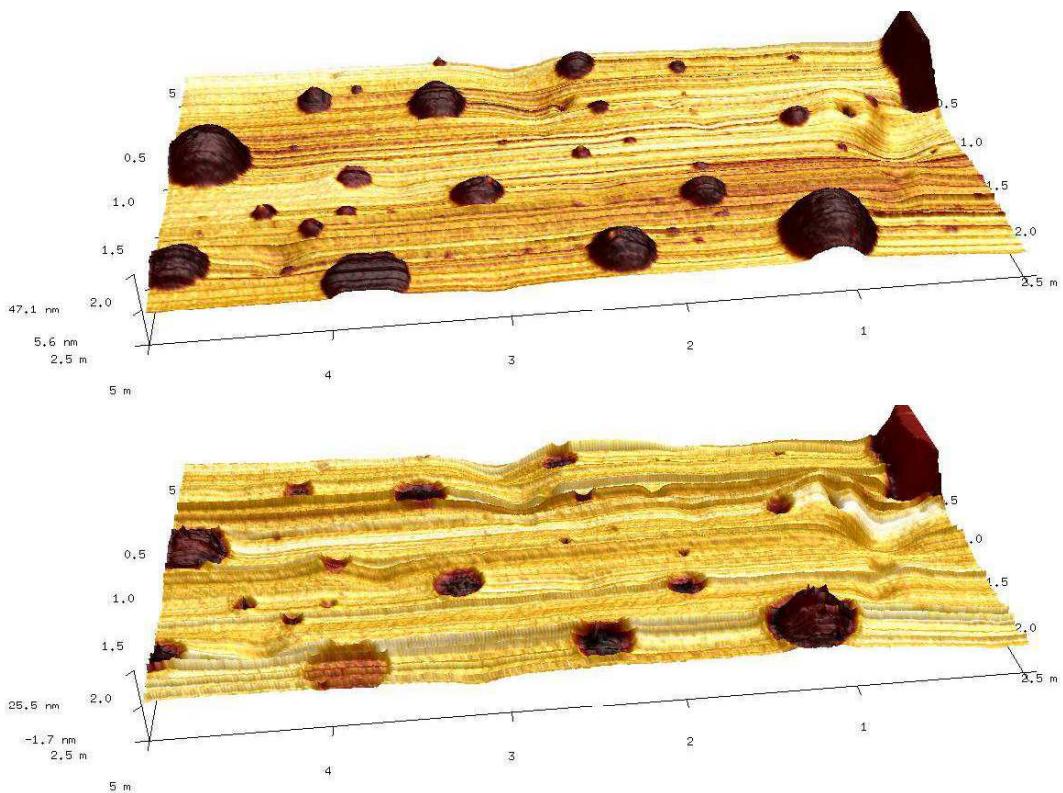


Abbildung 7.13 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer PDMS-Mikrophasenstrukturierung. Oben: „soft tapping“, unten „hard tapping“ nach Erhöhung des Amplitude Setpoint.

Dieser Effekt kann durch eine vergleichende Tapping Mode und Contact Mode Analyse verstärkt werden. In Abbildung 7.14 links ist eine Tapping Mode Analyse dargestellt. Die Mikrophasenseparationen erscheinen deutlich als Erhöhungen mit starkem Phasenkontrast. Wird entsprechend eine Contact Mode Analyse durchgeführt erscheint die Oberfläche als eine mit Kratern strukturierte Oberfläche.

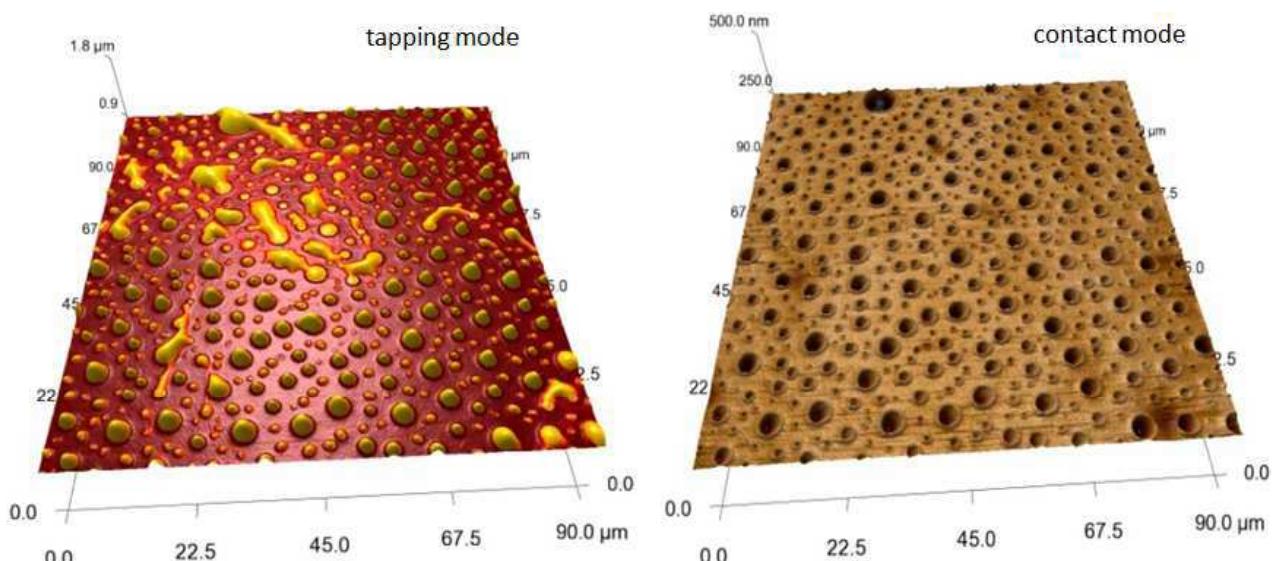


Abbildung 7.14 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (PAI PDMS BM 12) einer PDMS-Mikrophasenstrukturierten Oberfläche (Hauptketten modifizierte PAI-PDMS Copolymere). Links: Tapping Mode; rechts Contact Mode

Frequenzabhängigkeit der detektierten AFM Topographie an PDMS-reichen Mikrophasenseparationen

Neben der Normalkraft ist insbesondere die Frequenz des AFM Cantilever im Tapping Modus entscheidend für die Abbildung der Oberfläche. Abbildung 7.15 zeigt jeweils links eine Rasterkraftmikroskopische Abbildung mit einer Cantilever Tapping-Frequenz von 74 kHz, rechts eine Rasterkraftmikroskopische Abbildung mit einer Tapping-Frequenz von 1 kHz.

Entsprechend dem viskoelastischen Verhalten ist die mechanische Reaktion auf dynamische Anregung frequenzabhängig [61]. Gemäß dem Superpositionsprinzip ist das dynamisch-mechanische Verhalten von Polymeren temperatur- bzw. frequenzabhängig. Ausschlaggebend für dieses Verhalten sind die polymerabhängigen Relaxationszeiten der Segmentbeweglichkeit im Polymeren.

Für steigende Temperaturen sinkt die Relaxationszeit, die Reaktion des Polymeren wird entsprechend viskos bzw. entropieelastisch. Analog führt eine sinkende Frequenzen zu einem zunehmend viskosen Verhalten. Das Polymere reagiert unter Verformung. Es besteht ausreichend Zeit für Relaxation mittels Segmentbewegungen [95, 97].

Umgekehrt führen sinkende Temperaturen, bzw. steigende Anregungsfrequenz zu einem zunehmend energieelastischen Verhalten aufgrund steigender Relaxationszeit für Temperaturabsenkung, bzw. abnehmend verfügbarer Zeit zur Relaxation bei steigender Anregungsfrequenz [95, 97].

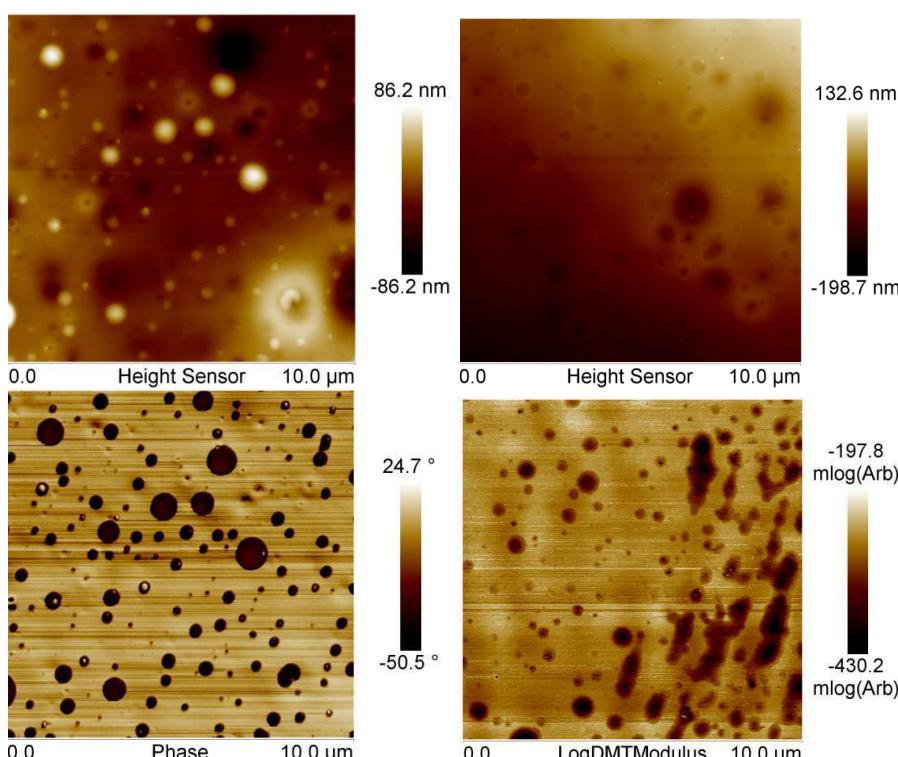


Abbildung 7.15 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (PAI SM 6) einer PDMS Mikrophasenstrukturierten Oberfläche (Seitengruppen modifizierte PAI-PDMS Copolymeren, Segmentlänge > 60). Links: HMX Tapping Mode Analyse mit 74 kHz (Tip Resonanz Frequency), Topographie und Phase; Rechts: QNM Tapping Mode mit 1 kHz, Topographie und Modul.

In Abbildung 7.16 und 7.15 ist deutlich der Effekt der Cantilever Frequenz auf die detektierte Oberflächenstruktur der PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen zu erkennen.

Im HarmoniX Tapping Mode werden ausreichend hohe Frequenzen der Cantilever Oszillation erreicht. Die Oberfläche reagiert überwiegend energieelastisch, die Mikrophasen werden als Erhebungen abgebildet (Abbildung 7.15 links oben und Abbildung 7.16 oben).

Der PeakForce QNM Modus arbeitet mit einer deutlich niedrigeren Oszillationsfrequenz des Cantilevers. Entsprechend erscheint die Oberfläche im PeakForce QNM Mode bei einer Oszillationsfrequenz von 1 kHz eben, bzw. mit Vertiefungen im Bereich der PDMS Mikrophasenseparationen. Diese werden über die zusätzliche Aufnahme des Moduls weiter detektiert (Abbildung 7.15 rechts unten und Abbildung 7.16 unten).

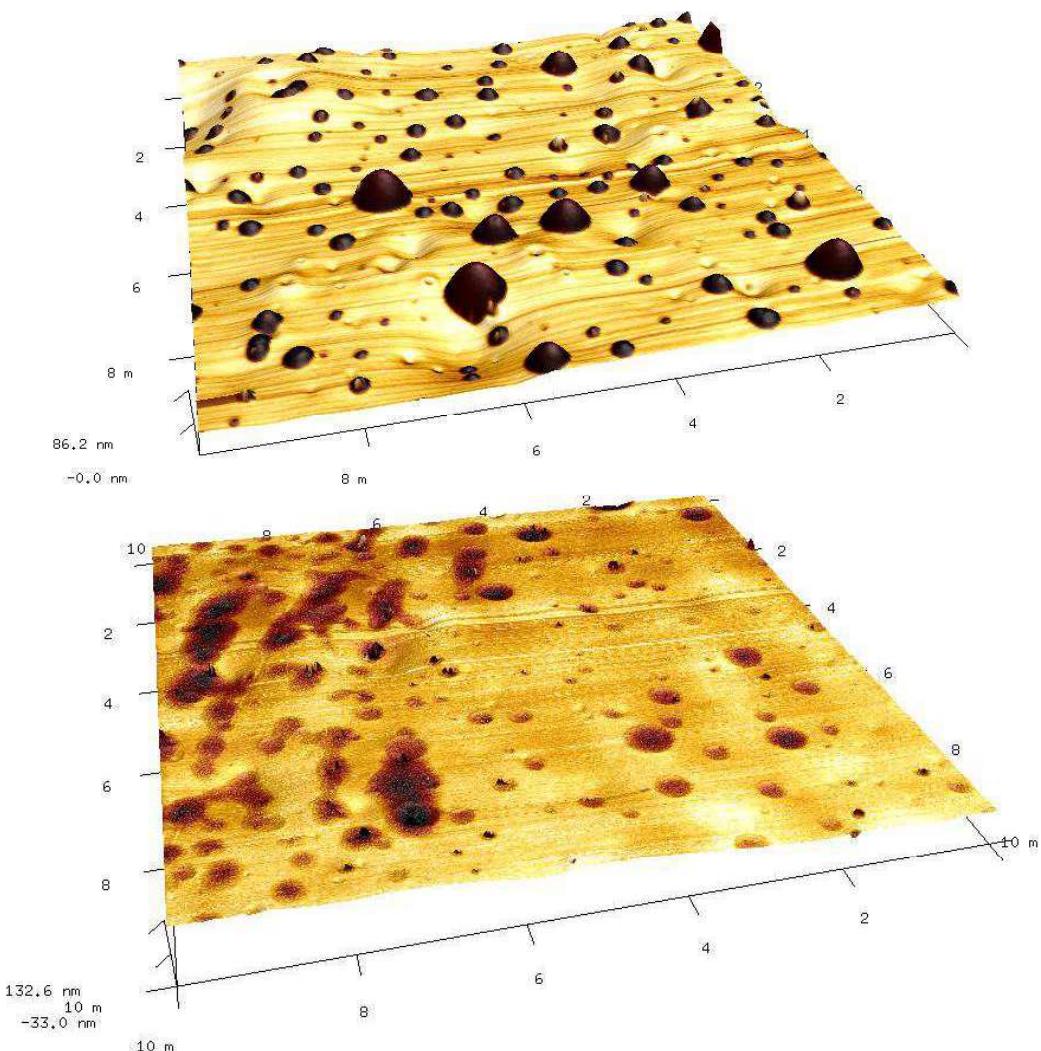


Abbildung 7.16 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (PAI-PDMS-SM 6) einer PDMS-Mikrophasen strukturierten Oberfläche (Seitengruppen modifizierte PAI-PDMS Copolymer Segmente > 60). Oben: HMX Tapping Mode Analyse mit 74 kHz (Tip Resonance Frequency), Unten: QNM Tapping Mode mit 1 kHz.

Zusammenfassung Frequenzabhängiges Dynamisch Mechanisches Verhalten

Das Verhalten der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen zeigt die für viskoelastische Materialien zu erwartende Frequenzabhängigkeit. Bei ausreichender Relaxationszeit dominiert ein entropieelastisches und quasi flüssiges Verhalten. Bei hochfrequenter Anregung (74 kHz) werden PDMS-reiche-Mikrophasen als Erhöhungen abgebildet. Bei niedriger Anregungsfrequenz zeigt sich ein zunehmend viskoses Verhalten. PDMS-reiche Mikrophasenseparationen werden als Vertiefungen angezeigt. Abgebildet wird die harte PAI Matrix als Untergrund.

Zudem kann durch Variation der Normalkraft an der Cantilever Spitze der Untergrund oder die Oberfläche der Mikrophasenseparationen abgebildet werden. Den Extremfall der Normalkraft und Frequenz Variation stellen der alternierende Contact Mode und Tapping Mode dar. Diese zeigen entsprechend Erhöhungen bzw. Krater im Bereich der Mikrophasenseparationen.

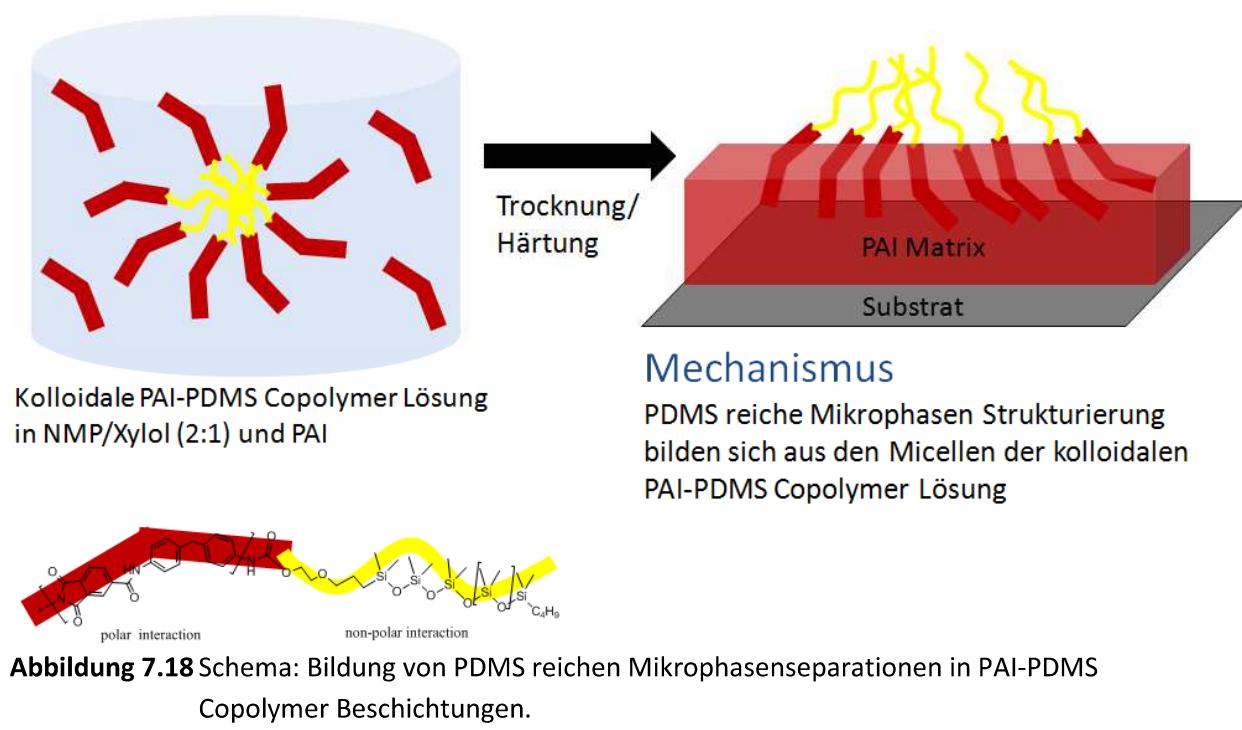
Die Beständigkeit der Oberflächenstruktur während wiederholter Contact Mode und Tapping Mode Messungen zeigt zudem die kovalente Anbindung der PDMS-reichen Mikrophasen an die lokale PAI Matrix. Die Mikrophasenseparationen können mechanisch als gebundene Flüssigkeit betrachtet werden. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die theoretische Betrachtung der Reibungsreduktion und Schmierfilmbildung entsprechender Oberflächen.

7.3 Aufbau und Bildungsmechanismus von PDMS-Mikrophasen als oberflächenstrukturierte PAI-PDMS Copolymer Lacke

Für die Bildung der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen könnte einerseits eine binodale oder spinodale Phasenseparation während des Trocknungs- und Härtungsprozesses verantwortlich sein. Andererseits kann die Oberflächenstrukturierung durch die bereits vorhandenen Mizellen der kolloidalen Lösung nach einem „Nucleation and Growth“ Mechanismus gebildet werden. Während der Trocknungs- und Härtungsphase orientieren sich die vorhandenen Copolymer-Mizellen an die Oberfläche der Beschichtung und bilden durch Spreiten den Startpunkt für die Ausbildung der Mikrophasenseparationen. Zusätzlich findet eine Koagulation der Mizellen mit diesen Startpunkten an der Oberfläche statt. Außerdem findet auch eine Koagulation der Mizellen untereinander in der Polymer/Lösemittel Matrix statt.

Das Copolymer befindet sich bereits vor dem Applizieren in einer kolloidalen Lösung. Wie nachfolgend gezeigt haben Temperaturvariationen während des Applikation/Härtungsprozesses keinen signifikanten Einfluss auf die gebildete Oberflächenstrukturierung. Das im Folgenden dargestellte Verhalten zum Einfluss der Copolymer-Zusammensetzung deutet zusätzlich auf einen „Nucleation and Growth“ Mechanismus der Copolymer-Mizellen aus der kolloidalen Lösung hin. Binodale oder spinodale Phasenseparation als Mechanismus der Oberflächenstrukturierung sind daher unwahrscheinlich.

Abbildung 7.18 stellt den Mechanismus zur Oberflächenstrukturierung dar. Diese erfolgt über das Spreiten einzelner PAI-PDMS Copolymer-Mizellen an der Oberfläche mit anschließender Koagulation und Wachstum der Mikrodomänen.



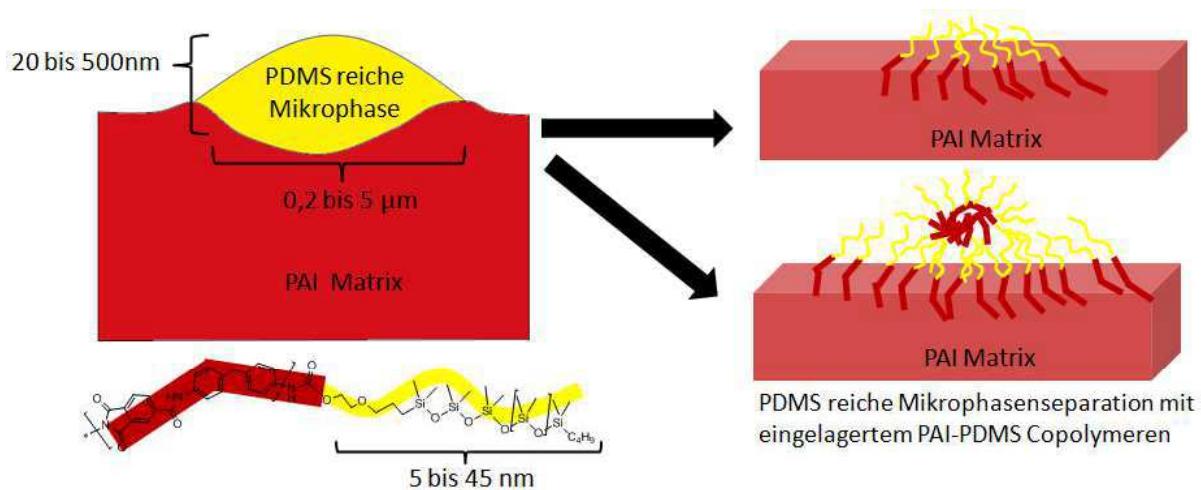


Abbildung 7.19 Schema: Aufbau einer PDMS-reichen Mikrophasenstrukturierung.

Abbildung 7.19 zeigt schematisch den möglichen Aufbau der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen. Kleine Phasenseparationen können überwiegend aus PDMS-Segmenten der Copolymeren gebildet werden. Größere Phasenseparationen können aufgrund der maximalen Länge der eingesetzten PDMS-Präpolymere nicht homogen aus PDMS-Segmenten aufgebaut werden. Hier ist eine zusammengesetzte Mikrophasenseparation mit eingelagerten PAI-PDMS Copolymeren naheliegend. Die Einlagerung der Copolymeren kann zudem eine Folge der Mizellen-Koagulation sein. Ein Aufbau der Mikrophasen mit eingebetteten Mizellen sowie heterogen aufgebaute Mizellen können zudem das in der nanomechanischen AFM Analyse beobachtete variierende mechanische Verhalten der Mikrophasenseparationen mit unterschiedlicher Größe und Struktur erklären.

Einfluss der Härtungstemperatur

Abbildung 7.20 zeigt die Oberflächenstrukturierung für PAI-PDMS-EM 3 (PDMS Segmentlänge 65 Si-Einheiten) Beschichtungen gleicher Zusammensetzungen. Die Applikation erfolgte unter den gleichen Voraussetzungen, Spaltrakele 50 µm, 5 min Ablüftzeit, 10 min trocknen, mit zunehmender Ofentemperatur. Von oben nach unten erfolgte die Härtung bei 120°C, 160°C, 200°C und 250°C. Die resultierenden Strukturierungen der Beschichtungen unterscheiden sich nicht wesentlich untereinander.

Die Härtungstemperatur zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen.

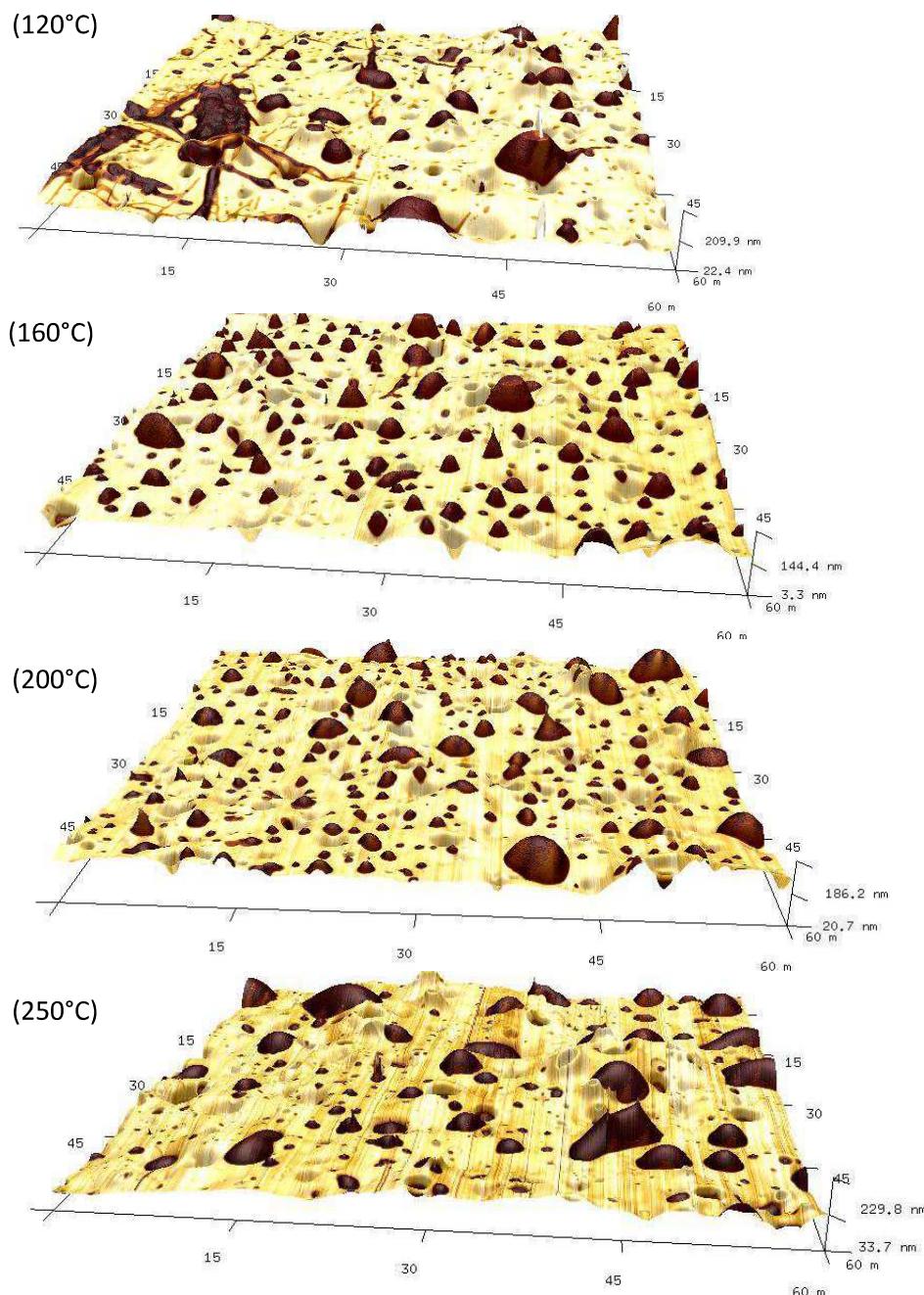


Abbildung 7.20 Schema: Temperaturunabhängigkeit zur Bildung der PDMS-Mikrophasenseparationen.
Von Oben (PAI-PDMS-EM 3): 10min Einbrennen bei 120°C, 160°C, 200°C, 250°C.

Einfluss der Copolymer-Zusammensetzung

Abbildung 7.21 zeigt die Oberflächenstrukturierung für PAI-PDMS Beschichtungen mit zunehmendem PDMS-Gehalt im Copolymeren.

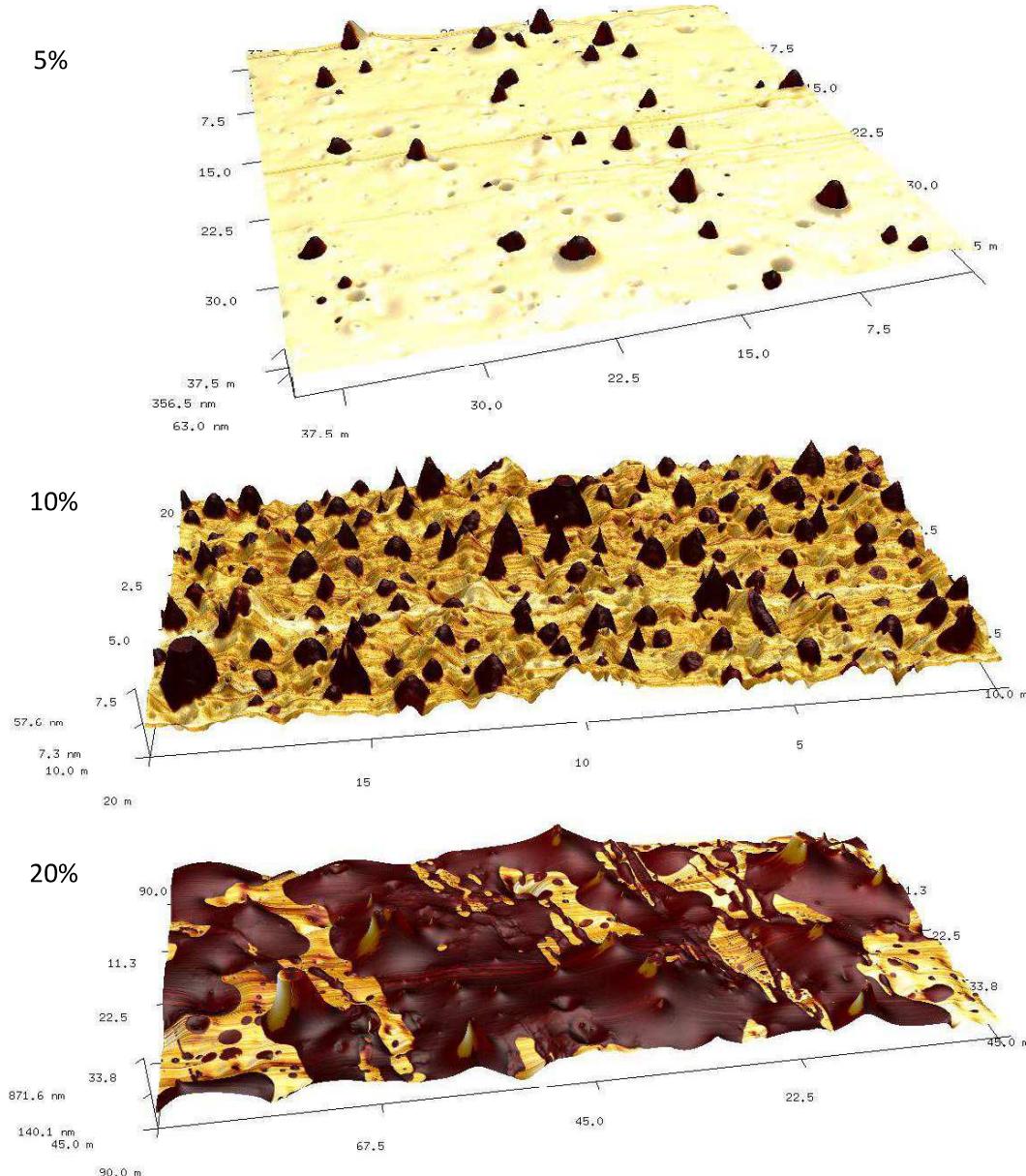


Abbildung 7.21 Schema: Einfluss der Copolymer Zusammensetzung auf die Oberflächen Strukturierung. Von Oben (PAI-PDMS-SM6): 5% PDMS in Copolymer, 10%, 20%.

Abbildung 7.21 zeigt deutlich die Abhängigkeit der Oberflächenstrukturierung von der Copolymer Zusammensetzung. Abgebildet wird die Oberfläche einer PAI-PDMS-SM 6 Beschichtung mit PDMS-Seitengruppenmodifikation und einer Segmentlänge von ca. 65 Si-Einheiten. Von oben nach unten beträgt der PDMS Gehalt 5%, 10% und 20%. Entsprechend zeigen die AFM Analysen eine Zunahme der Oberflächenbelegung PDMS-reicher Mikrophasenseparationen. Für 5 und 10 % ist die typische inselartige Strukturierung sichtbar. Bei einem PDMS Gehalt von 20% dominiert die zunehmend

perkolierende Mikrophasensepation die Oberfläche der Beschichtung. Alle drei Beschichtungen wurden unter den gleichen Bedingungen appliziert und getrocknet bzw. ausgehärtet. (Applikation: Spaltrake 50 µm, 5 min Abluftzeit, 10 min härten bei 220°C im Umluftofen).

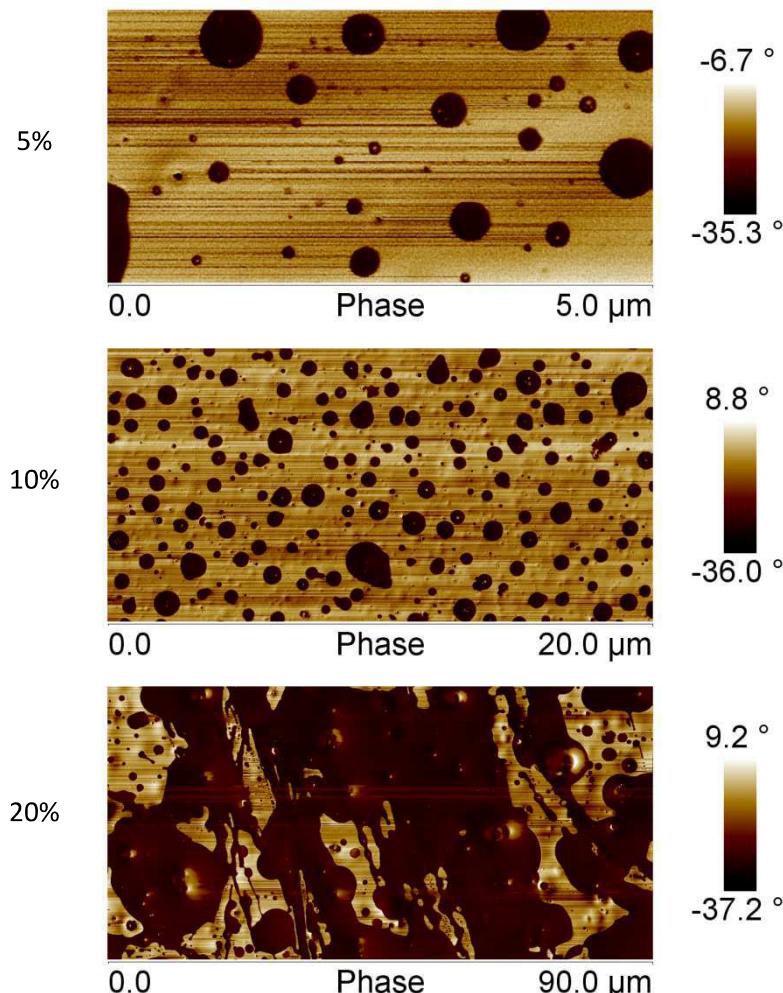


Abbildung 7.22 Schema: Einfluss der Copolymer Zusammensetzung auf die Oberflächen Strukturierung. Von Oben (PAI-PDMS SM6): 5% PDMS in Copolymer, 10%, 20%.

Abbildung 7.22 zeigt das AFM-Phasenbild der Oberfläche einer PAI-PDMS-SM 6 Beschichtung mit PDMS-Seitengruppenmodifikation und einer Segmentlänge von ca. 65 Si-Einheiten. Das Phasenbild ist besonders zur Detektion PDMS-reicher Mikrophasen geeignet.

Deutlich wird die Zunahme des Radius der Mikrophasenstrukturen mit zunehmendem PDMS Gehalt im Copolymeren. Zudem verlieren die Mikrophasensepationen ihr rundes „inselförmiges“ Erscheinungsbild zugunsten zunehmend perkolierender Phasensepationen, die bei 20% PDMS Anteil die Oberflächenbelegung dominieren.

Vertikaler Aufbau der PAI-PDMS Copolymer Beschichtung

Zur Aufklärung des vertikalen Aufbaus der Beschichtungen aus PDMS modifizierten PAI's erfolgte ein FIB-Schnitt mit Rasterelektronenmikroskopie der entsprechenden oberflächenstrukturierten Beschichtungen.

Abbildung 7.23 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche und einen vertikalen Schnitt in die PAI Matrix. Die Beschichtung besteht aus einer Mischung Endgruppen- und Seitengruppen-modifizierten PAI's mit einem PDMS-Anteil von 20% im Copolymeren. Die Oberfläche zeigt entsprechend die bekannte Mikrophasen-Strukturierung.

In der Matrix der Beschichtungen sind deutlich eingelagerte Mizellen mit einem typischen Durchmesser von 0,1 bis 2 μm zu erkennen. Die PDMS-reichen Phasen sind zu einem hohen Anteil ebenfalls als „eingefrorene“ Mizellen in der Polymer Matrix enthalten.

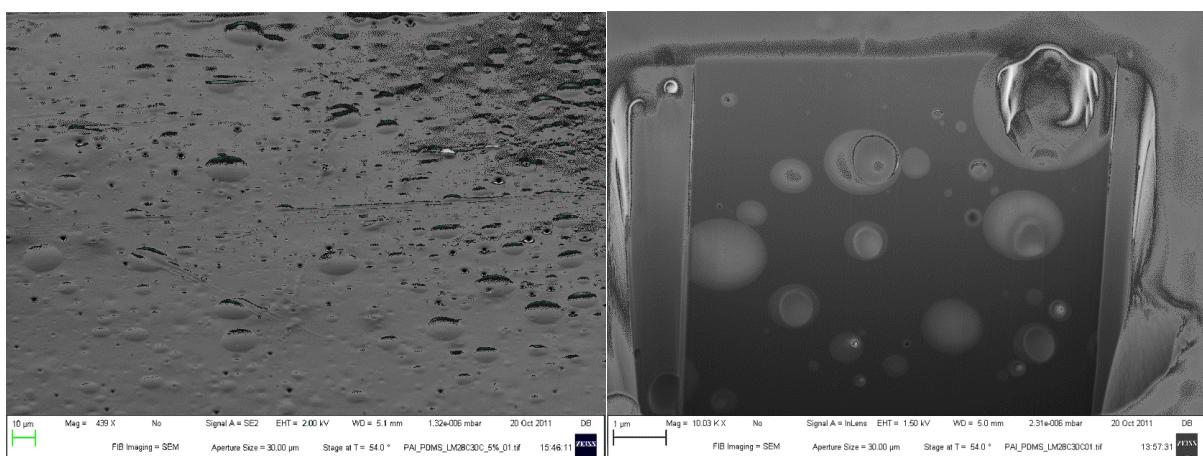


Abbildung 7.23 Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von PAI-PDMS-EM4/SM6 (50:50). Rechts: FIB Schnitt PAI-PDMS-EM4/SM6 (50:50, PDMS Anteil 20% im Copolymeren).

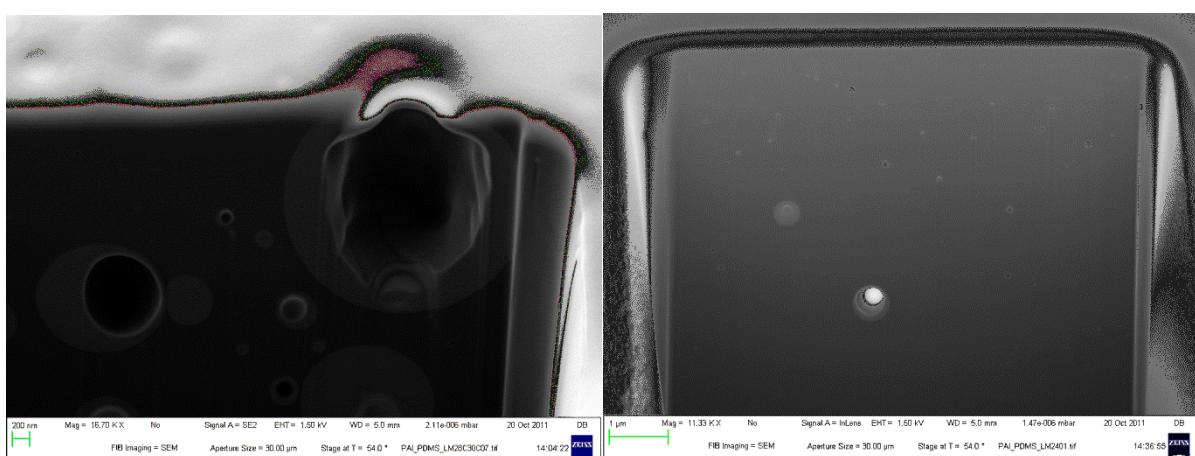


Abbildung 7.24 Links: FIB Schnitt in PAI-PDMS-EM4/SM6 mit einem PDMS Anteil von 20%. Rechts: FIB Schnitt in PAI-PDMS-BM12 mit Hauptketten Modifikation (PDMS Anteil 5%).

Abbildung 7.24 zeigt links einen FIB Schnitt in die Matrix der PAI-PDMS-SEM4/SM6 (50:50) Beschichtung mit einem PDMS-Anteil von 20% im Copolymeren. Rechts den FIB Schnitt in eine Beschichtung mit Hauptketten-Modifikation (ABA Copolymer) und 5% PDMS-Anteil.

Zusammenfassung Aufbau der PDMS-Mikrophasen Strukturierung

Die PDMS-reichen Mikrophasenseparationen werden durch PDMS-Segmente der Copolymeren gebildet. Kleine Mikrophasenseparationen (Höhe < 50nm) können homogen aus PDMS-Segmenten der Copolymeren gebildet werden. Größere Phasenseparationen können aufgrund der maximalen Länge der eingesetzten PDMS-Präpolymere nicht homogen aus PDMS-Segmenten aufgebaut werden. Hier ist eine zusammengesetzte Mikrophasenseparation mit eingelagerten PAI-PDMS Copolymeren naheliegend. Die Einlagerung der Copolymeren kann zudem eine Folge der Mizellen-Koagulation sein. Zudem findet wahrscheinlich ein Wachstum nach dem „Nucleation and Growth“ Mechanismus der Mikrophasenseparationen an der Oberfläche und in der kolloidalen Copolymer Lösung statt. Es findet keine binodale oder spinodale Phasenseparation im Applikations- und Trocknungsprozess statt.

Die Härtungs-/Trocknungstemperatur hat keinen erkennbaren Einfluss auf die ausgebildete Oberflächenstrukturierung.

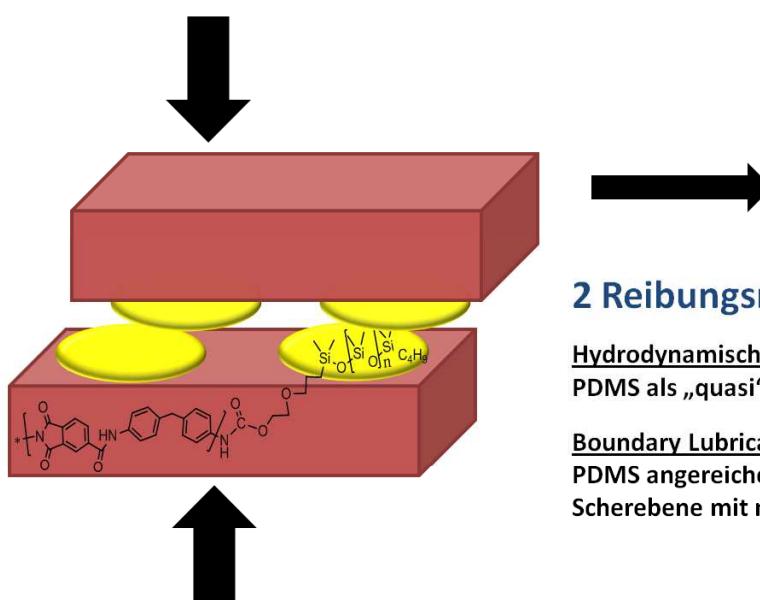
Die Strukturierung ist stark abhängig von der Copolymer-Zusammensetzung. Mit zunehmendem PDMS-Gehalt bilden sich perkolierende Oberflächenstrukturen aus PDMS-reichen Mikrophasen.

Bei hohem PDMS-Gehalt in PAI-PDMS-Copolymerbeschichtungen wird ein Großteil des PDMS-Copolymeren in der Matrix als „eingefrorene“ Mizellen zurückgehalten.

7.4 Reibungsmodell für PDMS-Mikrodomänen strukturierte Oberflächen

Das Verhalten PDMS-Mikrophasen strukturierter Oberflächen in Reibungstest zeigt einen starken Abfall des Reibungskoeffizienten in der Polymer/Polymer Kontaktreibung für PDMS Segmentlängen > 60 Si-Einheiten. Zudem tritt eine deutliche Oberflächenstrukturierung auf, gepaart mit einer Reibungsreduktion um den Faktor 0,1 gegenüber PDMS-Segmentlängen ≤ 10 . Der starke Abfall des Reibungskoeffizienten deutet auf eine Änderung des Reibungsregimes hin.

Zur Betrachtung der Reibung im Polymer/Polymer Kontakt ist die Oberflächenstrukturierung entscheidend. Abbildung 7.25 stellt schematisch den Kontakt zweier PDMS-Mikrophasen strukturierter Polymeroberflächen dar. Bei zunehmender Belegung der Oberfläche durch Mikrophasenseparationen dominiert der direkte Kontakt der Mikrophasenseparationen die kontaktierenden Oberflächen.



2 Reibungsmodelle:

Hydrodynamische Schmierung:

PDMS als „quasi“ Flüssigkeit (“tethered liquid”)

Boundary Lubrication:

PDMS angereicherte Oberfläche dient als Schreibene mit niedriger Scherfestigkeit

Abbildung 7.25 Schema: Polymer/Polymer Kontakt mit PDMS-Mikrophasenstrukturierung.

Der Mikrophasen-Kontakt kann einerseits als Mikroverschweißung mit minimaler Scherfestigkeit betrachtet werden. Der Reibungswiderstand wird entsprechend über die Scherfestigkeit, bzw. für Flüssigkeiten von der Viskosität als Scherwiderstand bestimmt [6, 10, 12].

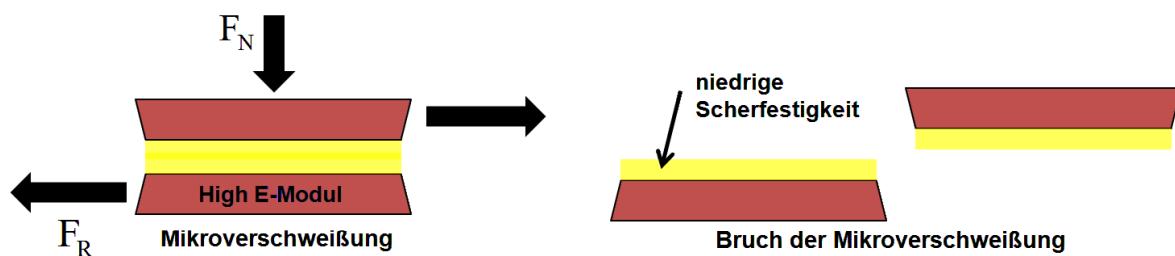
Der Mikrophasen-Kontakt kann andererseits auch als Schmierfilm interpretiert werden und entsprechend der hydrodynamischen Schmierung betrachtet werden. Der Reibungswiderstand ist dann wesentlich von der Geometrie des Kontaktes als Spalt abhängig [1, 2].

Ein besonderer Vorteil der kovalent gebundenen quasi Flüssigkeiten ist die Fixierung des Schmierstoffes im jeweiligen Reibkontakt. Dies verhindert zusätzlich den „squeeze out“ und stellt immer eine minimale Schmierfilmdicke bereit. Dieser verhindert effektiv die Ausbildung von direkten Mikroverschweißungen der PAI Matrices [1, 98].

7.4.1 „Solid Lubrication Model“ (dominierende Grenzschicht Reibung)

Bei der Modellierung der Reibung als „Solid Lubrication“ wird der Reibungsmechanismus als Scherung von Mikroverschweißungen betrachtet. Die Mikroverschweißungen werden durch die PDMS-reichen Mikrophasenseparationen gebildet.

Die Summe aller Mikroverschweißungen ergibt die reale Kontaktfläche. Scherfestigkeit und reale Kontaktfläche ergeben den Reibungswiderstand [6, 10, 12]. In Abbildung 7.26 ist die Annäherung des CoF über die Scherung einer Mikroverschweißung aus PDMS-reichen Mikrophasen schematisch dargestellt.



$$F_R = \tau_c \cdot A_{real}$$

$$CoF = \frac{F_{Friction}}{F_N} = \frac{A_{real} \cdot \tau_c}{F_N}$$

$$\text{reale Kontaktfläche } A_{real} \text{ angenähert: } A_{real} = \frac{F_N}{\sigma_0}$$

σ_0 (Druckfestigkeit bzw. Druckhärte)
 F_N (Normalkraft) F_R (Reibungskraft)

Abbildung 7.26 Schema: Annäherung des Reibungskoeffizienten über Festkörperreibung nach Bowden und Tabor. Darstellung einer Mikroverschweißung mit Scherung.

Für eine Normalkraft von 2 N (200g Schlitten), eine Druckhärte von 200 MPa und eine Viskosität von ca. 100 cSt (0,1 kg/(m · s) bzw. 0,1 Pas) Scherfestigkeit ergibt sich,

$$F_R = \tau_c \cdot A$$

$$CoF = \frac{F_R}{F_N} = \frac{A_{real} \cdot \tau_c}{F_N}$$

$$CoF = 0,0000835$$

als theoretischer Reibungskoeffizient.

Der empirische Wert des CoF = 0,1 bis 0,04 ist um den Faktor 100 größer.

Den größten Fehler in der Näherung stellen die angenäherte reale Kontaktfläche und die tatsächliche Scherfestigkeit bzw. Viskosität der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen dar. Die tatsächliche Scherfestigkeit der Mikrophasen ist aufgrund der eingeschränkten Freiheitsgrade der PDMS-Segmente mit kovalenter Anbindung und aufgrund des inhomogenen Aufbaus der Mikrophasenstrukturen unbekannt. Zusätzlich ist die Annäherung der realen Kontaktfläche durch die unbekannte und inhomogene Festigkeit der PAI-PDMS Copolymer Matrix fehlerbehaftet.

7.4.2 „Hydrodynamic Lubrication“ Modell (Hydrodynamische Reibung)

Bei der Modellierung der Reibung als „Hydrodynamic Lubrication“ wird die Reibung als Scherströmung im Spalt betrachtet. Der Scherspalt wird entsprechend Abbildung 7.25 durch den Kontakt der PDMS-Mikrophasenparationen gebildet. Die Geometrie ist somit durch die vorhandenen PDMS-reichen Mikrophasen gegeben. Die Verformung der PAI Matrix entsprechend (elasto)hydrodynamischer Reibung wird vernachlässigt. Ebenfalls vernachlässigt werden müssen der Einfluss der kovalenten Anbindung und die daraus folgenden Einschränkungen des Freiheitsgrades für die PDMS-Segmentrelaxation bzw. die PDMS-Segmentbeweglichkeit.

Die Herleitung der Normalkraft mittels Integration des Druckes über den Spalt, sowie die Näherung des Reibungswiderstandes mittels Integration der Schergeschwindigkeit über den Spalt liefert als Ausdruck für den Reibungskoeffizienten [1, 2]:

$$\text{CoF} = \frac{h_0}{B_x} \frac{\beta}{\alpha}$$

Lamellare Strömung ist als Voraussetzung für die Berechnung der hydrodynamischen Reibung gegeben (Reynolds Zahl $Re < 2300$). Unter Annahme der Viskosität des Präpolymeren ergibt sich für die Reynolds Zahl:

$$Re = \frac{v_0 \cdot h}{\nu} = \frac{1 \text{ m/s} \cdot 200 \cdot 10^{-9} \text{ m}}{10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}} = 0,002$$

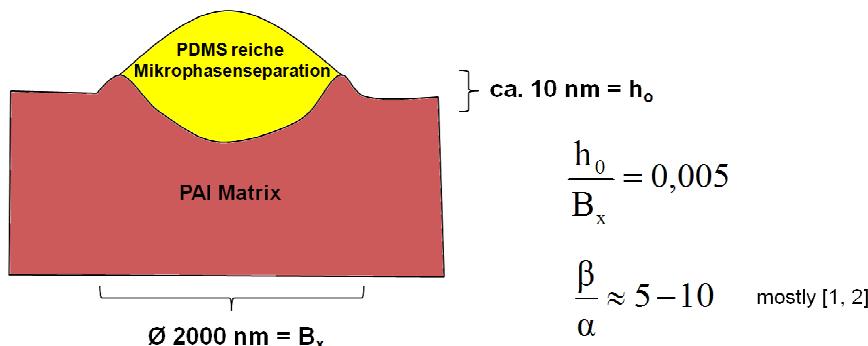


Abbildung 7.27 Schema: Annäherung des Reibungskoeffizienten (CoF) als hydrodynamische Schmierung.

Die Näherung des CoF über die hydrodynamische Reibung stimmt mit der empirischen Bestimmung näherungsweise überein.

Die nicht detailliert bekannte wirksame Geometrie des Scherspaltes stellt einen wesentlichen Einflussfaktor und Fehlerquelle für die Näherung des CoF nach der Theorie der hydrodynamischen Reibung dar.

Zusammenfassung „Lubrication Modell“

Die hydrodynamische Reibung ergibt in der theoretischen Betrachtung näherungsweise übereinstimmende Reibungskoeffizienten mit der empirischen Bestimmung des Reibungskoeffizienten. Die Betrachtung der Polymer/Polymer Reibung als Scherung eines Mikrokontaktes gemäß der Festkörperreibung führt zu einer starken Abweichung. Beide Betrachtungen sind jedoch nur vereinfachte grobe Annäherungen, bieten jedoch einen tieferen Einblick in die Grundlagen der Reibungsreduktion.

Besonders interessant ist die Betrachtung als hydrodynamische Reibung. Aus dieser lässt sich ableiten, dass gemäß der theoretischen Betrachtung der hydrodynamischen Reibung der Reibungskoeffizient mit zunehmender lateraler Ausdehnung der Schmierschicht sinkt. Dementsprechend ist in den Laborversuchen mit zunehmender Ausdehnung der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen an der Beschichtungsoberfläche (zunehmende PDMS-Segmentlänge oder PDMS-Gehalt) ein sinkender Reibungskoeffizient festzustellen. Der Idealfall der hydrodynamischen Reibung stellt eine homogene dünne Schmierschicht (mehrfahe Oberflächenrauigkeit) über die gesamte Oberfläche dar.

8 PDMS-Mikrogelpartikel in Self-Lubricating PAI-Lacken

Entsprechend dem Einsatz von Copolymeren in die Oberflächenmodifikation von PAI Beschichtungen können auch PDMS-Homopolymere aufgrund ihrer Oberflächenaktivität bzw. Neigung zur Oberflächensegregation als reibungsreduzierende Komponente in Lacken eingesetzt werden. Entsprechend werden bereits konventionelle Wachsdispersionen und PDMS als Slip-Additive in wenig temperaturbelasteten Lacksystemen eingesetzt. Für den Einsatz in PAI-Kupferdrahtlacken sind Wachse aufgrund ihrer mäßigen Reibungsreduktion und partiellen Depolymerisation im Härtungsprozess wenig geeignet. Lineare PDMS-Additive sind aufgrund ihrer Flüssigkeitseigenschaften und der resultierenden Migrationsneigung ebenfalls nicht für den Einsatz in Kupferdrahtlacken geeignet.

Ziel der Entwicklung nicht wässriger PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen für den Einsatz in Self-Lubricating PAI Beschichtungen ist die Migrationsneigung linearer Polydimethylsiloxane durch eine kovalente Vernetzung in PDMS-Dispersionsteilchen zu unterbinden. Bei gleichzeitigem Erhalt der Reibungsreduktion und Oberflächensegregation des PDMS. Zusätzlich dienen die Mikrogelpartikel als mögliche Transferschicht (Abbildung 8.01) in Polymer/Stahl Reibkontakte. Mikrogelpartikel können auf einen Gegenkörper als Reibungs-Transferschicht übertragen werden. Dies führt wiederum zur Bildung einer leicht scherenden Zwischenschicht in der Polymer/Polymer Reibung oder Polymer/Stahl Reibung, wie in Abbildung 8.01 unten dargestellt.

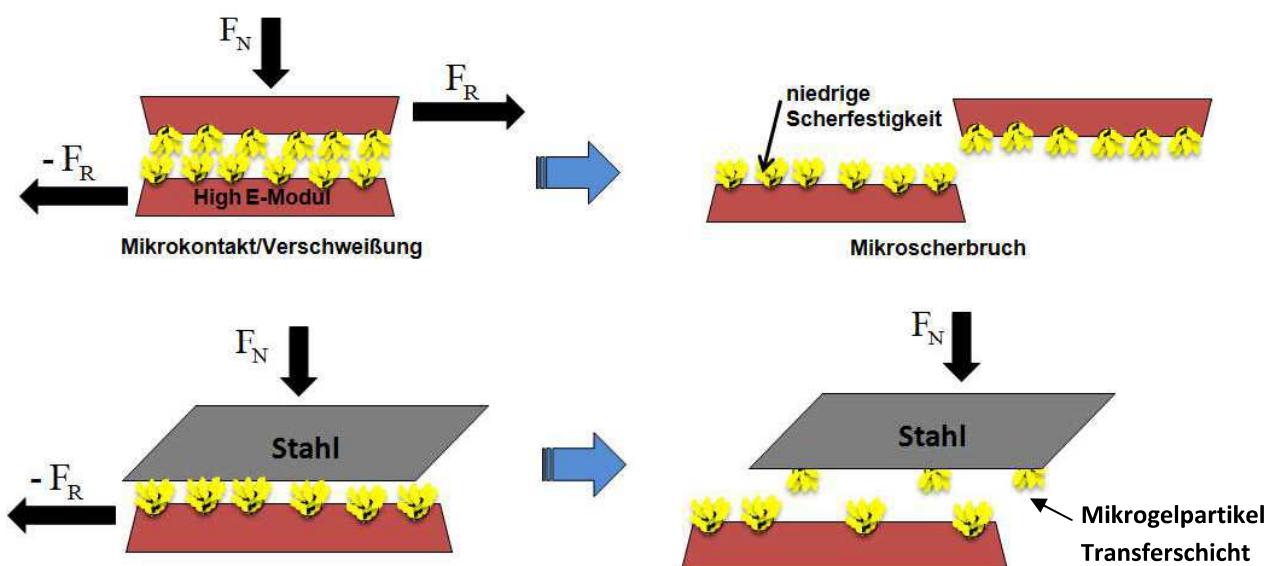


Abbildung 8.01 Schema: Beabsichtigte Wirkung für PDMS-Mikrogelpartikel im Reibungsprozess.

8.1 Synthese nicht wässriger PDMS-Mikrogelpartikeldispersionen

Synthese: PDMS-Mikrogelpartikeldispersion

Lineare α - ω -Vinyl-funktionelle PDMS-Präpolymere variierender Segmentlänge (Divinyl-terminierte PDMS) und Hydrid-funktionelle Methylhydrosiloxan-Dimethylsiloxan Copolymeren (Hydrid-funktionelle PDMS) wurden verwendet wie von ABCR Gelest bezogen. NMP und Xylol Isomeren Mischung wurden verwendet wie von VWR bezogen. Der Emulgator D.C. Fluid 190 wurde von Dow Corning zur Verfügung gestellt. Als Katalysator für die Hydrosilylierungsreaktion wurde ein 2-2,25% Platin Komplex in cyclischem Methylvinylsiloxan eingesetzt. Dieser ermöglicht eine Reaktionsführung bei Temperaturen von 50°C bis 80°C.

Dispersionen aus PDMS-Mikrogelpartikeln wurden mit einem Festkörper von 30% in NMP hergestellt. Die resultierende Dispersion wurde mittels Ultra-Turaxx direkt in konventionellen PAI-Drahtlack eingebracht.

Die typische Reaktion wurde in einem Glasreaktor mit Rührvorrichtung und Rückflusskühler unter inerter Atmosphäre durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur wird über eine interne Temperaturkontrolle mit elektrischer Wandheizung kontrolliert.

NMP wird bei 20 bis 80°C vorgelegt. Durch das Zudosieren der Hydrosiloxan- bzw. Divinylsiloxan-Edukte, Katalysatoren und Hilfsstoffe wird die Reaktion gestartet. Die Zugabe erfolgt kontinuierlich über 5 bis 60 Minuten unter kontinuierlichem Rühren. Die Reaktion ist nach 2-20 Stunden kontinuierlichem Rühren bei 20 bis 80°C abgeschlossen [108-111].

Die Auswahl der Divinyl-Präpolymere mit definierter Segmentlänge ermöglicht die gezielte Variation der PDMS-Segmentlänge bzw. der Vernetzungsdichte der Mikrogelpartikel. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 8.02 dargestellt.

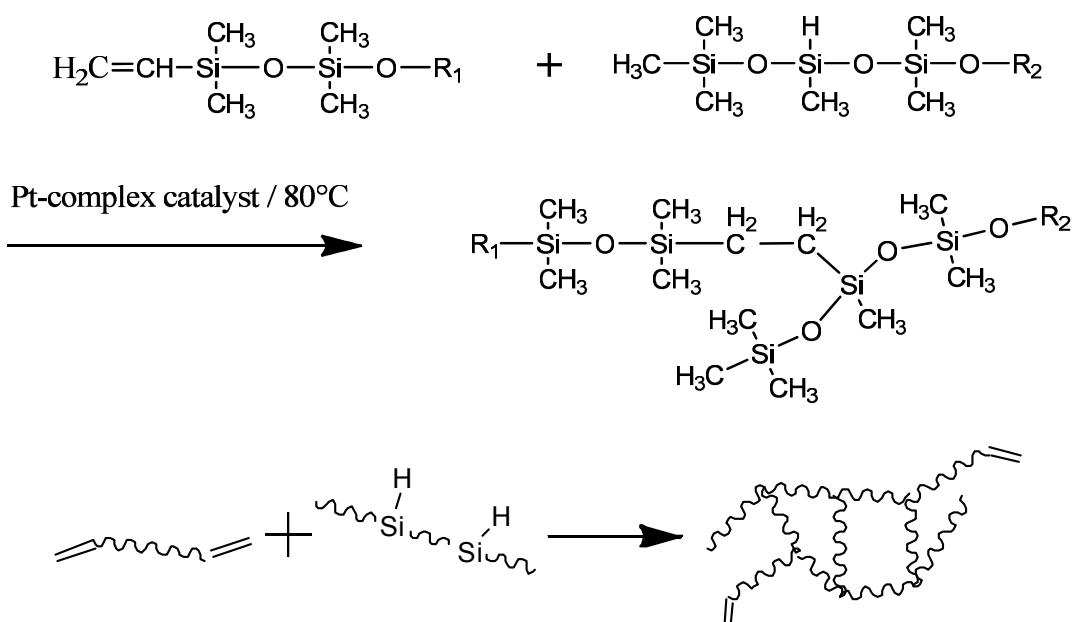


Abbildung 8.02 Reaktionsschema der PDMS-Mikrogelsynthese mittels Hydrosilylierung.

Die resultierende Dispersion aus vernetzten PDMS-Mikrogelpartikeln kann problemlos bei Raumtemperatur gelagert werden. Aufgrund der geringeren Dichte und niedrigeren Polarität zeigen Dispersionen aus PDMS-Mikrogelpartikeln nach dauerhafter Lagerung eine Segregation der Mikrogelpartikel als trübe Phase an der Oberfläche der Dispersion (Abbildung 8.03). Durch einfaches Rühren oder Schütteln wird die milchig trübe Dispersion wieder hergestellt. Die Lagerstabilität verbessert sich durch ein Anpassen der Dispersionsmittel-Matrix mit Xylol. Die Zugabe des schwach polaren Xylol verringert die Polarität der Lösemittelmischung und senkt die Aggregationsneigung der unpolaren PDMS-Mikrogelpartikel.

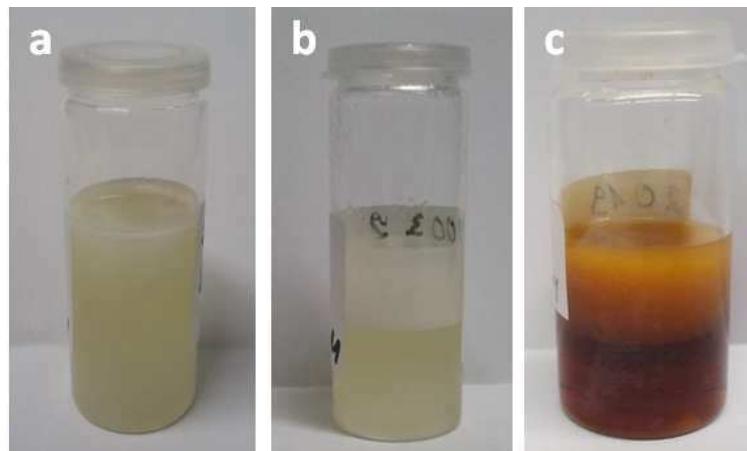


Abbildung 8.03 a) PDMS Mikrogelpartikel Dispersion, b) Segregation nach Lagerung, c) PDMS Mikrogelpartikel (30%) in konventionellem PAI Drahtlack.

Die Zusammensetzung ausgewählter PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen ist in Tabelle 8.01 aufgeführt.

Tabelle 8.01

Zusammensetzung PDMS-Mikrogel Partikel Dispersionen GP 1, GP 2, GP 3, GP 3-4.

Komponente	Zusammensetzung								GP3-4	
	GP1		GP2		GP3		GP4			
	wt. %	Eq %	wt. %	Eq %	wt. %	Eq %	wt. %	Eq %	wt. %	Eq %
Divinyl fkt. PDMS (Mn: 186) / 1,7 Si Einheiten	4,5	48,2								
Divinyl fkt. PDMS (Mn: 500) / 6 Si Einheiten			6,0	48,0						
Divinyl fkt. PDMS (Mn: 800) / 10 Si Einheiten					8,4	47,3			6,2	42,0
Divinyl fkt. PDMS (Mn: 6000) / 80 Si Einheiten							22,5	48,0	6,2	5,6
Hybrid fkt. PDMS (Mn: ca. 6000) 6-7 Si-H Einheiten	25,5	51,8	24,0	52,0	21,6	52,7	7,5	52,0	17,7	52,4
Summe	30	100	30	100	30	100	30	100	30	100
NMP	68,25		68,25		68,25		68,25		68,25	
Emulgator (D.C.Fluid190)	1,5		1,5		1,5		1,5		1,5	
Pt-Katalysator (abcr AB153242)	0,25		0,25		0,25		0,25		0,25	
Summe	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

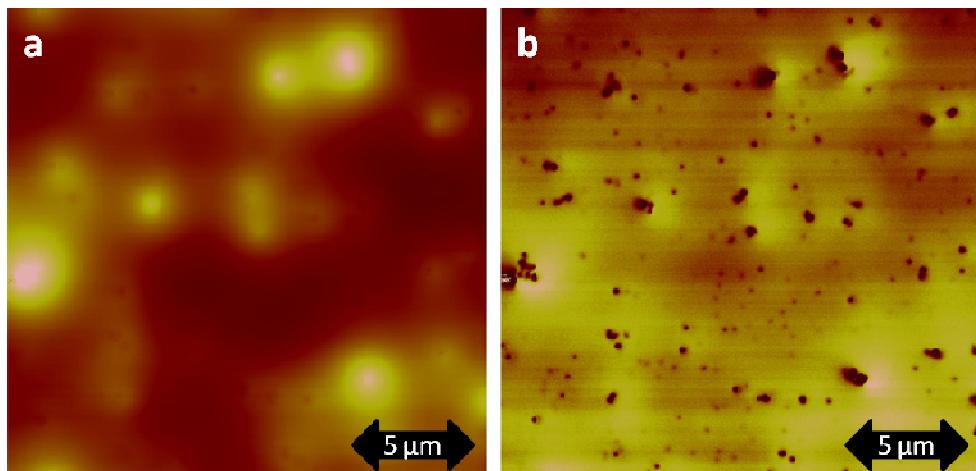


Abbildung 8.04 PDMS Mikrogelpartikel Dispersion GP3 auf Mica Plättchen getrocknet.
a) Topographie (250nm Skala), **b)** Phasen Bild.

Abbildung 8.04 a zeigt das Topographiebild einer PDMS-Mikrogelpartikel Dispersion getrocknet auf Mica Plättchen. Die Gelpartikel zeigen eine Höhe von ca. 150 nm mit einer lateralen Ausdehnung bis zu 3 μ m, aufgrund von Agglomeratbildung. Die schwach vernetzten PDMS-Mikrogelpartikel weisen aufgrund der PDMS-Eduktspezifischen, niedrigen Glasübergangstemperaturen viskosen- bzw. Flüssigkeitscharakter auf. Daher ist eine homogene Belegung einer höher energetischen, polaren Mica-Schichtsilikatoberfläche oder PAI-Oberfläche mit unpolaren PDMS-Mikrogelpartikeln anzunehmen. Entsprechend einer homogenen Oberflächenbelegung zeigt das Phasenbild in Abbildung 8.04 b (PDMS-Mikrogelpartikel auf Mica) nur punktuellen Kontrast mit geringer Intensität von ca. 2°.

Die durchschnittliche Partikelgröße kann anhand der AFM Untersuchungen mit 0,5 bis 1 μ m angegeben werden. Der Wert der polydispersen Partikelgrößenverteilung steigt mit der Lagerungszeit weiter an. Die Ursache ist eine Aggregation der Mizellen aufgrund nicht ausreichender Stabilisierung der Dispersion und anschließender reversibler Verfilmung der Partikel aufgrund des quasiflüssigen Charakters der PDMS-Mikrogelpartikel.

8.2 Ergebnisse: PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen in PAI-Lacken

Die Applikation und Präparation der Self-Lubricating PAI Beschichtungen auf Basis der dargestellten PDMS-Mikrogelpartikel erfolgte analog der Applikation PAI-PDMS Copolymer basierter Lacke wie in Kapitel 6.2 beschrieben. Reibungstest und Kontaktwinkelmessung mit Wasserwurden analog Kapitel 6.2 und 6.3 durchgeführt.

Abbildung 8.05 links zeigt die Reibungskoeffizienten für PDMS-Mikrogelpartikel bei 10% Mikrogelpartikel-Anteil im Festkörper. Für Mikrogelpartikel GP1 bis GP4 steigt die Divinylsegmentlänge bzw. die resultierende Maschenweite der Mikrogelpartikeldispersionen von 1,7 über 6 und 10 auf 80 Si-Einheiten für GP4. GP3-4 stellt eine 1:1 Mischung der Divinylpräpolymere mit Segmentlänge 10 bzw. 80 Si-Einheiten dar.

Alle Formulierungen zeigen eine deutliche Reduktion des Reibungskoeffizienten für die Polymer/Polymer Kontaktreibung sowie Polymer/Stahl Kontaktreibung. Entsprechend steigt der Wasserkontaktwinkel gegenüber reinem PAI deutlich an und erreicht näherungsweise das Niveau des reinen PDMS. Ein klares Indiz für die Oberflächensegregation der PDMS-Mikrogelpartikel.

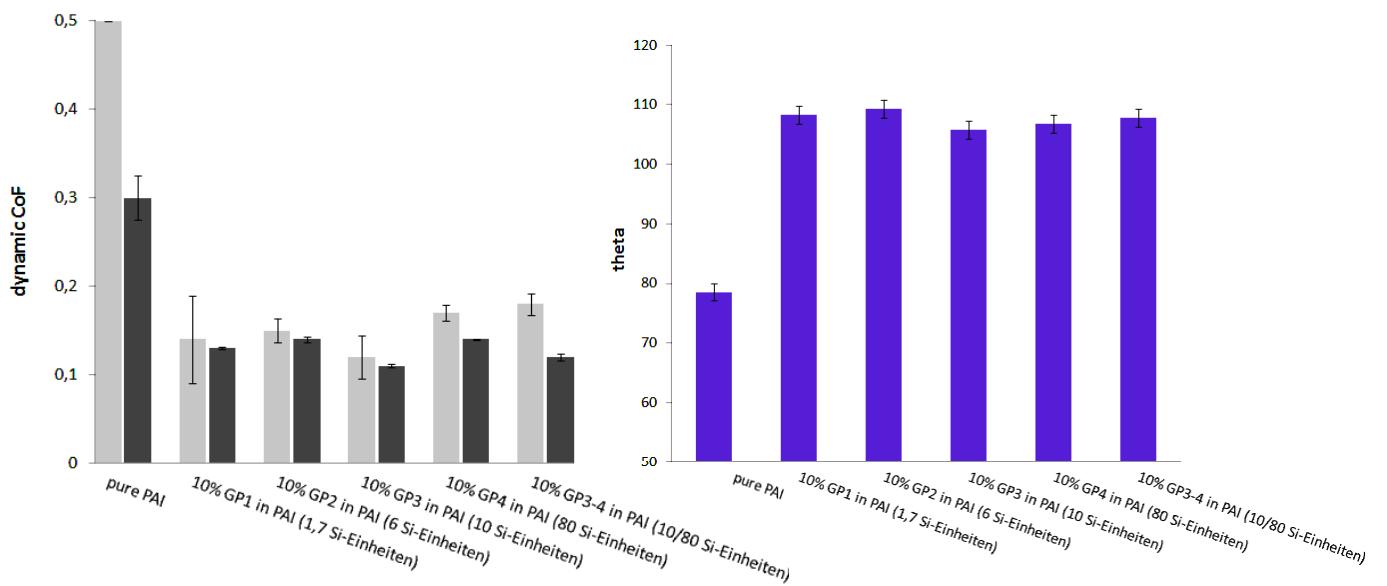


Abbildung 8.05 Links: Reibungskoeffizienten PDMS-Mikrogelpartikel inkorporierter PAI Beschichtung, rot: Reibungskoeffizient Polymer/Polymer Kontakt, schwarz: Reibungskoeffizient Polymer/Stahl Kontakt, Rechts: Kontaktwinkel von Wasser auf PDMS-Mikrogelpartikel inkorporierter PAI Beschichtung.

Anders als erwartet zeigt die Divinyl-Segmentlänge bzw. die resultierende Vernetzungsdichte oder Maschenweite der Mikrogelpartikel keinen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Reibungskoeffizienten der Beschichtung. Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit zeigt die Mikrogelpartikel-Formulierung GP3 die maximale Reibungsreduktion mit $CoF = 0,12$ für den Polymer/Polymer Kontakt und $CoF = 0,11$ für den Polymer/Stahl Kontakt.

PAI-PDMS Copolymer basierte PAI-Beschichtungen (Kapitel 6) zeigen mit zunehmender PDMS-Segmentlängen einen deutlichen Abfall des Reibungskoeffizienten. Für PDMS-Mikrogelpartikel basierte Self-Lubricating PAI-Beschichtungen ist dieser Abfall des Reibungskoeffizienten mit zunehmender Edukt-Segmentlänge nicht zu beobachten. Der Grund für dieses unerwartete Verhalten kann das als Vernetzter verwendete Hydrosiloxan-Dimethylsiloxan Copolymer sein. Dieses weist selbst eine Segmentlänge von 80 Si-Einheiten auf. Zudem steigt der Anteil des länger kettigen Vernetzers in Formulierungen mit kurzer Divinyl-PDMS-Segmentlänge.

Einen deutlichen Einfluss auf den resultierenden Reibungskoeffizienten hat der Anteil der PDMS-Mikrogelpartikel im (Polymer-)Festkörper des PAI Lackes. Wie in Abbildung 8.06 links dargestellt erreicht ein Anteil von 10% die maximale Reduktion des Reibungskoeffizienten im Laborversuch. Bei weiter steigendem Mikrogelpartikel-Anteil steigt der Reibungskoeffizient wieder deutlich an. Für einen Anteil > 50% übersteigt der Reibungskoeffizient wiederum das Niveau für reines, unmodifiziertes PAI (pure PAI). Grund hierfür ist eine stark gestörte Filmbildung. Bei sehr hohem PDMS-Mikrogelpartikel Anteil in der Lackformulierung ist keine homogene Benetzung der Substratoberflächen gegeben.

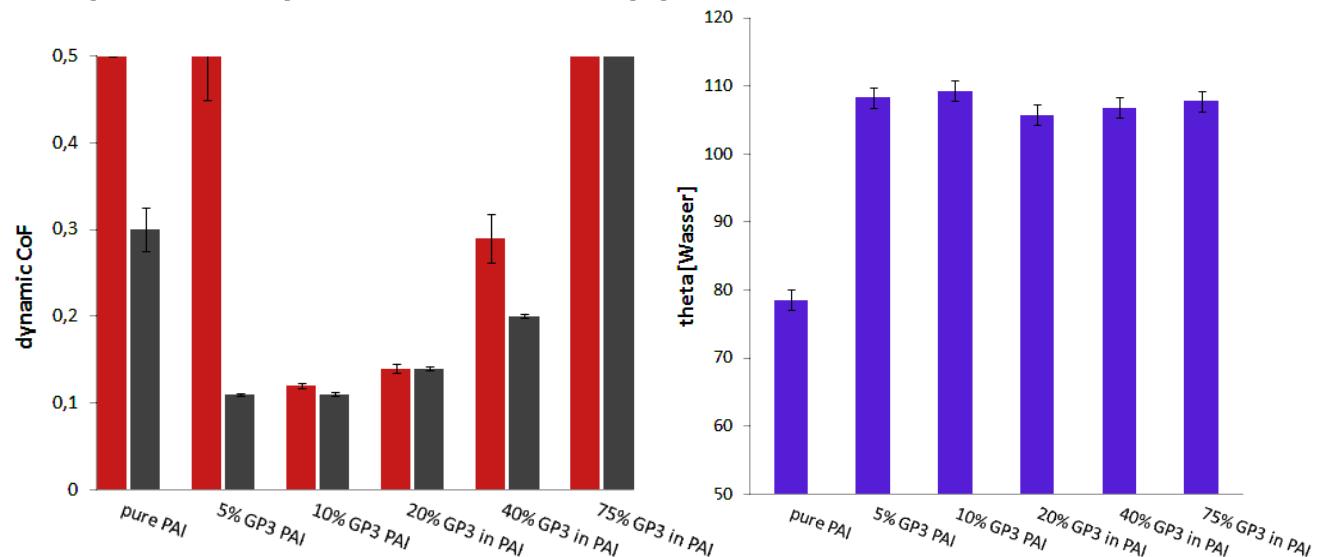


Abbildung 8.06 Links: Reibungskoeffizienten PDMS-Mikrogelpartikel Formulierung GP3

inkorporierter PAI Beschichtung mit steigendem Mikrogelpartikel Anteil,
rot: CoF Polymer/Polymer Kontakt, schwarz: CoF Polymer/Stahl Kontakt,

Rechts: Wasser Kontaktwinkel PDMS-Mikrogelpartikel inkorporierter
PAI Beschichtung.

In AFM-mikroskopischen Analysen zeigen PAI Beschichtungen mit inkorporierten PDMS-Mikrogelpartikeln keine signifikante Oberflächenstrukturierung der Lackoberfläche. Abbildung 8.07 und 8.08 zeigen im Topographiebild und Phasenbild keinen Kontrast an der Beschichtungsoberfläche. PDMS-Mikrogelpartikel belegen homogen die Oberfläche der polaren PAI Matrix. Die Oberflächensegregation der Partikel ist eindeutig über den steigenden Wasser-Kontaktwinkel gezeigt. Die PDMS-Mikrogelpartikel „verhalten“ sich analog konventioneller PDMS-Additive oder freiem PDMS.

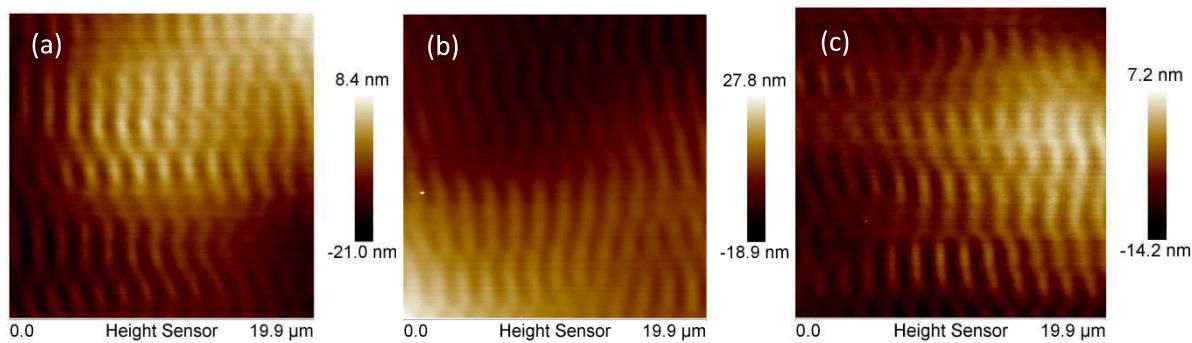


Abbildung 8.07 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (Topographie) für PAI Beschichtungen mit inkorporierten PDMS-Mikrogelpartikeln, a) 5% GP1, b) 5% GP3, c) 5% GP4.

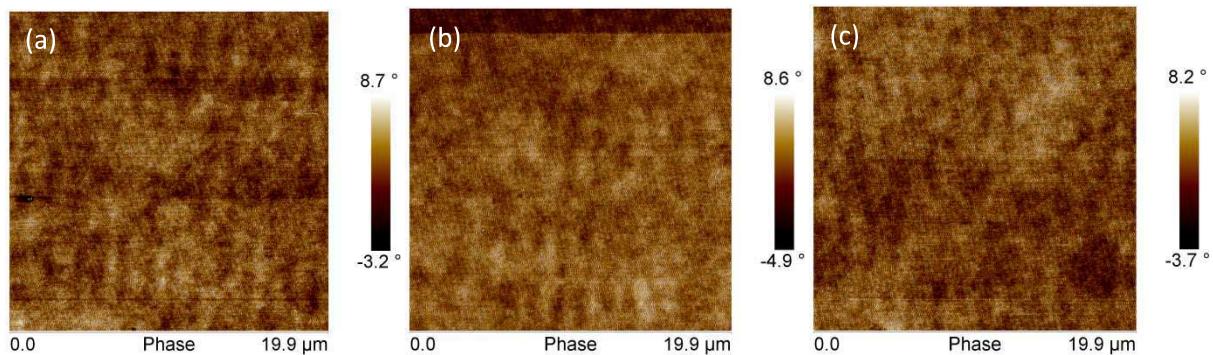


Abbildung 8.08 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (Phasenbild) für PAI Beschichtungen mit inkorporierten PDMS-Mikrogelpartikeln, a) 5% GP1, b) 5% GP3, c) 5% GP4.

Besonders interessant ist die AFM-Aufnahme in Abbildung 8.09. Sie zeigt eine PDMS-Mikrogelpartikel belegte Oberfläche mit Mikrokratzern in der Gelpartikel-Schicht. Diese wurden durch leichtes schleifen der Lackoberfläche in der Aluminiumprobenhalterung eingebracht. Unter der Gelpartikel-Schicht wird der deutliche Phasenkontrast zur harten PAI-Matrix sichtbar.

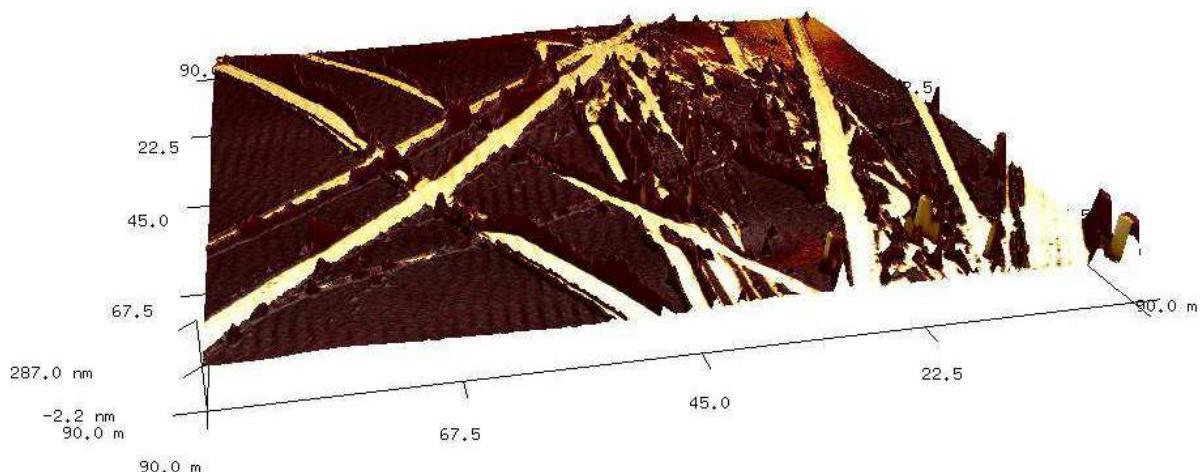


Abbildung 8.09 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (3D Darstellung: „Phase over Topographie“) einer PAI Beschichtungen mit inkorporierten PDMS-Mikrogelpartikeln GP 4 mit Mikrokratzern in der Gelpartikel-Schmierschicht.

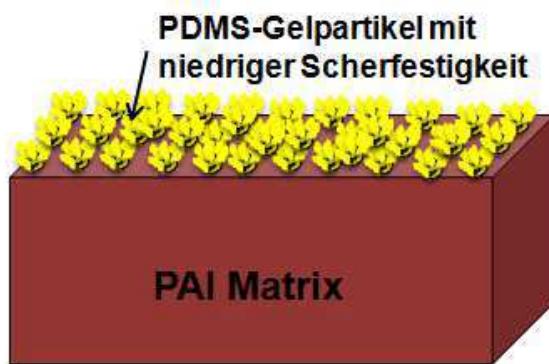


Abbildung 8.10 Schema: Aufbau ein PAI-Beschichtung mit inkorporierter PAI-PDMS Mikrogelpartikel Dispersion.

Abbildung 8.10 zeigt schematisch den theoretischen Aufbau einer PAI-Lackierung mit inkorporierten PAI-PDMS Mikrogelpartikeln. Die polare Beschichtungsüberfläche der PAI-Lackierung wird homogen durch PDMS-Mikrogelpartikel belegt. Diese liegen frei auf der Oberfläche ohne kovalente Anbindung oder starke intermolekulare Wechselwirkung.

Unter Reibbelastung kann die Mikrogelpartikel Schicht leicht abgetragen oder als Transferschicht auf den Gegenkörper übertragen werden.

Zusammenfassung Ergebnisse:

PDMS-Mikrogelpartikel in Self-Lubricating PAI Beschichtungen

PDMS-Mikrogelpartikel in PAI Drahtlacken stellen eine effektive Methode zur Senkung des Reibungswiderstandes entsprechender Beschichtungen dar. Die resultierenden Self-Lubricating PAI Lacke erreichen für die Polymer/Polymer Reibung jedoch nicht das sehr niedrige Reibungsniveau der PAI-PDMS Copolymer modifizierten PAI Lacke.

Analog konventioneller PDMS-Additive und freiem PDMS zeigen PAI Beschichtungen mit inkorporierten Mikrogelpartikeln keine Oberflächenstrukturierung wie für PAI-PDMS Copolymer Beschichtungen zu beobachten. Die polare Oberfläche des PAI Matrix-Polymeren wird homogen durch PDMS-Mikrogelpartikel belegt.

Die schlechteren Reibungseigenschaften der PDMS-Mikrogelpartikel basierten Lacke im Vergleich zu PAI-PDMS Copolymer basierten Beschichtungen kann auf die fehlende Mikrophasen-Strukturierung zurückgeführt werden. Diese führt zur Ausbildung einer dickeren Schmierschicht und begünstigt somit die Ausbildung (elasto)hydrodynamischer Reibung [1, 6].

9 Applikationstest am Kupferdraht

9.1 PAI-Lacke und Kupferdraht Lackierung

Erfolgreiche Self-Lubricating PAI Lacke aus den Laborversuchen wurden im 1,5 kg Maßstab hergestellt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und verbesserten Reibungseigenschaften in der Produktion von 0,53 mm Kupferdraht getestet.

Der Test entsprechender Versuchslacke wurde in der Produktion auf konventionellen Drahtlackiermaschinen durchgeführt. Hierfür wird ein zusätzlicher 3. Lackkreislauf als Gleitlack in die bestehende Lackierbank des Lackauftrages integriert. Der konventionelle Gleitmittelauftrag wird abgebaut und alle nachfolgenden Spulen und Umlenkrollen von Wachsrückständen gereinigt. Abbildung 9.1 zeigt die Schemazeichnung einer konventionellen horizontalen Drahtlackieranlage.

Der jeweilige Self-Lubricating Drahtlack wird als einzelne Topcoat Schicht auf einen 0,53 mm PEI(Basecoat)/PAI(Topcoat) Kupferdraht aufgetragen. Die Ofentemperatur beträgt 605°C bei einer Lackiergeschwindigkeit von ca. 2m/s und einer Ofenlänge von 5 m entsprechend einer Einbrenndauer von ca. 2,5 s. Der Kupferdraht erreicht dabei eine Substratpeak-Temperatur von ca. 300°C. Abbildung 9.2 zeigt den Lackauftrag.

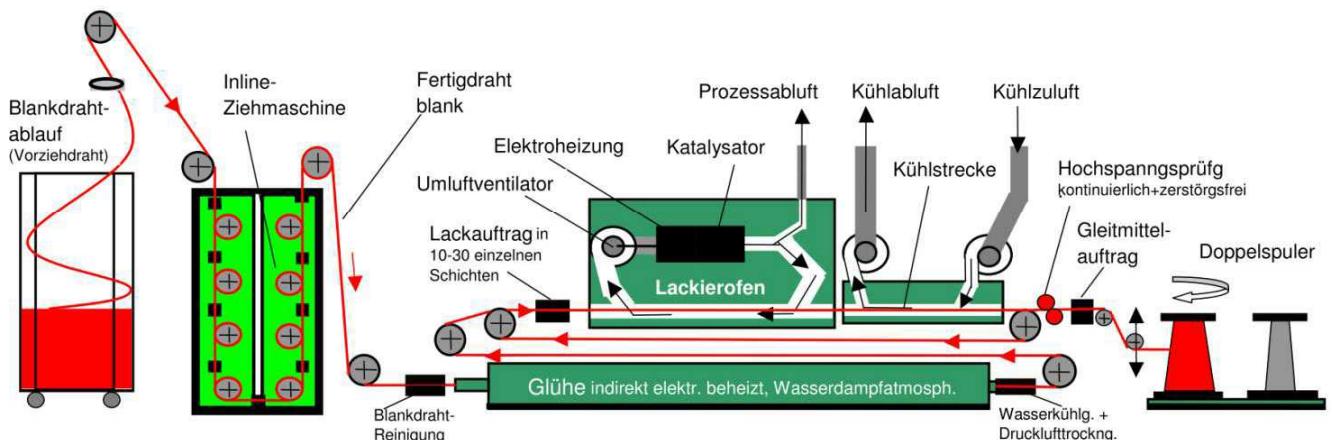


Abbildung 9.1 Schema einer Horizontalen Kupferdraht Lackierung [99].

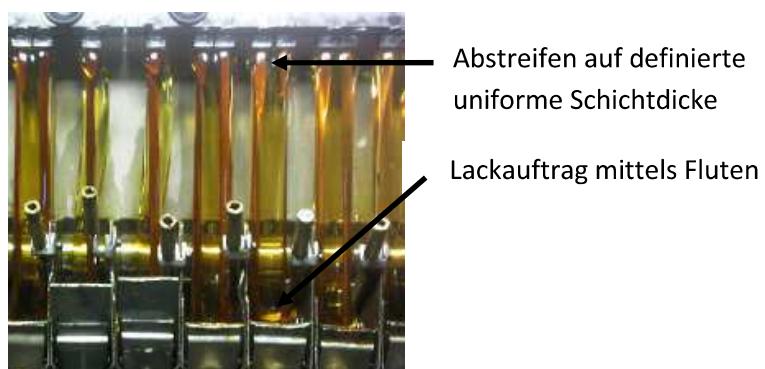


Abbildung 9.2 Foto einer Lackierbank mit Drahtlackauftrag [107].

9.2 PAI-PDMS Copolymer modifizierte PAI-Lacke in der Kupferlackdraht-Herstellung

In Tabelle 9.1 sind die getesteten Copolymer-Formulierungen aufgeführt. Für den Einsatz in der Drahtlackierung wurde der PDMS-Anteil stufenweise auf 10% und 20% im Copolymeren erhöht, aufgrund der deutlich niedrigeren Trockenschichtdicken von $2 \pm 1 \mu\text{m}$ in der Kupferdrahtlackierung.

Tabelle 9.1

Zusammensetzung und Beschreibung der PAI-PDMS Copolymere in PAI Drahtlacken.

Komponente	Zusammensetzung
PAI-PDMS-SM6	PAI-PDMS Copolymer, Seitengruppen Modifikation PDMS-Segment: 64 Si-Einheiten (siehe Tabelle 5.41); 5% PDMS im Copolymeren
PAI-PDMS-SM6-2	Vergleichbar zu PAI-PDMS-SM 6, erhöhter PDMS-Anteil auf 10% im Copolymeren
PAI-PDMS-SM6-3	Vergleichbar zu PAI-PDMS-SM 6, erhöhter PDMS-Anteil auf 20% im Copolymeren
PAI-PDMS-ESM7	Kombination PAI-PDMS-SM 6 (Seitengruppen-Modifikation und PAI-PDMS-EM 4 (Endgruppen Modifikation) erhöhter PDMS-Anteil auf 20% im Copolymeren
PAI-PDMS-SM5-2	Vergleichbar zu PAI-PDMS-SM 5, erhöhter PDMS-Anteil auf 10% im Copolymeren PDMS-Segment: 10 Si-Einheiten
PAI-PDMS-SM5-3	Vergleichbar zu PAI-PDMS-SM 5, erhöhter PDMS-Anteil auf 20% im Copolymeren
konv. selflub.	Konventioneller Self-Lubricating PAI Topcoat (auf PAI Drahtlack/Topcoat)
external wax lubricant	Kupferdraht mit PAI Topcoat und konventioneller Wachs Nachbehandlung
"pure" PAI	Kupferdraht mit PAI Topcoat

In Abbildung 9.3 sind die Reibungsergebnisse für ausgewählte PAI-PDMS Copolymere dargestellt. Die Reibungsprüfung findet im Polymer/Stahl Kontakt statt.

Der Reibungskoeffizient sinkt für PAI-PDMS-SM 6 (Seitengruppenmodifikation mit PDMS-Segmentlänge 64) von 0,21 auf 0,13 und 0,10 mit zunehmendem PDMS-Anteil von 5%, 10%, 20%.

Für eine weitere Reduktion der Reibung wurden in der Copolymer Formulierung PAI-PDMS-ESM 7 Seitengruppen und Endgruppenmodifikation kombiniert. Zusätzlich wurden für die Seitengruppen- und Endgruppenmodifikation PDMS-Segmentlängen von 62 bzw. 128 Si-Einheiten gewählt. Die entsprechend doppelte Segmentlänge kann zur Reibungsreduktion aufgrund zunehmender Beweglichkeit der PDMS-Segmentlänge führen.

In der Literatur wurden für PDMS-Brush Modelloberflächen mit bimodaler diskreter Segmentlängen-Verteilung bereits reduzierte Reibungskoeffizienten gegenüber PDMS-Brush Oberflächen mit monomodaler Segmentlängen-Verteilung gezeigt [101, 104]. Die Reibungsreduktion mittels Polymer-Brush-Oberflächen oder ähnlichen Oberflächen mit nicht kovalent angebundenen Polymeren und Polymer-Schichten wurden bereits grundlegend untersucht [100-105].

Die Reibungsergebnisse der Anwendungen am Kupferdraht wurden bereits zuvor in den Patentanmeldungen [108 bis 111] seitens der Universität Paderborn und der Schwering und Hasse Elektrodraht GmbH veröffentlicht.

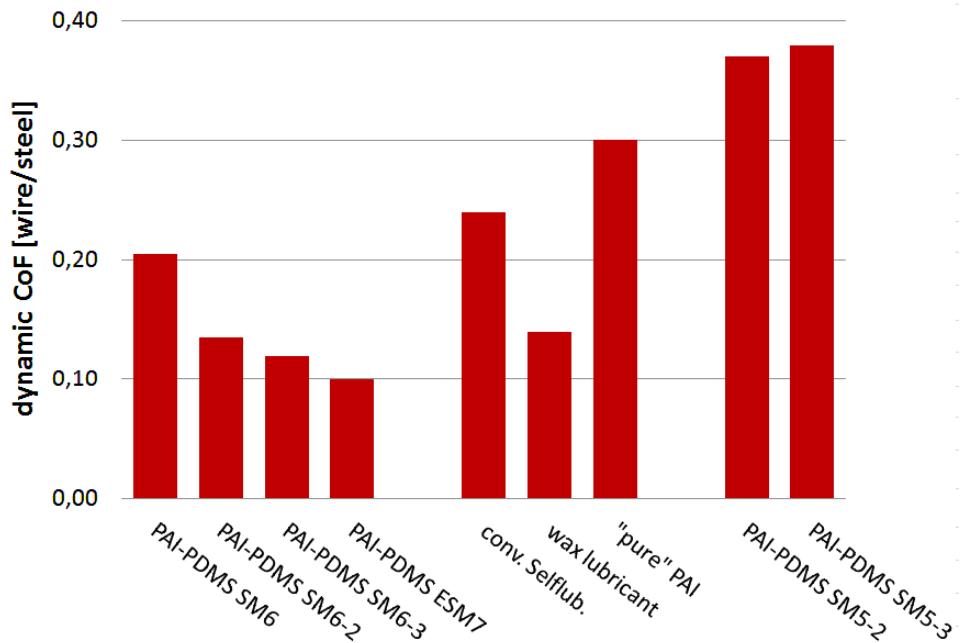


Abbildung 9.3 Reibungskoeffizienten der PAI-PDMS Copolymer basierter Self-Lubricating Drahtlacke im Vergleich zu konventionellen PAI Drahtlackierungen.

Der CoF für PAI-PDMS-ESM7 ist konventionellen Self-Lubricating PAI Systemen (conv. Selflub.) mit integrierten Wachs-Dispersionen überlegen. Zudem sinkt der Reibungswiderstand unter das Niveau Wachs nachbehandelter Kupferdrähte (wax lubricant). Durch den Einsatz von PAI-PDMS Copolymeren mit ausreichender Kettenlänge und geeigneter Polymerstruktur kann die konventionelle Wachsbehandlung hinsichtlich der Reibungsreduktion ersetzt werden. Zudem wird der Reibungskoeffizient um ca. 20% gesenkt.

Im Gegensatz zu den Laborversuchen erreichen PAI-PDMS Copolymeren mit kurzen Seitengruppen (10 Si-Einheiten für PAI-PDMS-SM5) keine Reibungsverbesserung im Polymer/Stahl Kontakt. Eine Erhöhung des PDMS-Anteils auf 10% respektive 20% zeigt ebenfalls keine Reibungsverbesserung, sondern leicht erhöhte Reibungskoeffizienten. Dieses Verhalten kann durch ein Absinken des E-Modul aufgrund der PDMS-Modifikation erklärt werden. Mit sinkendem E-Modul steigt die reale Kontaktfläche. Insbesondere im Reibungstest des Kupferdrahtes entsteht eine sehr hohe Flächenpressung aufgrund der hohen Last (6 N) bei gleichzeitig sehr kleiner Kontaktfläche zwischen Draht und Stahloberfläche.

9.3 Ergebnisse: PDMS-Mikrogelpartikel modifizierte PAI-Lacke

In Tabelle 9.2 sind ausgewählte Self-Lubricating PAI-Drahtlack Formulierungen mit inkorporierten PDMS-Mikrogelpartikeln aufgeführt. Für den Einsatz in der Drahtlackierung wurde der PDMS-Anteil bezogen auf den PAI Festkörper stufenweise zwischen 5% und 75% variiert.

Tabelle 9.2

Zusammensetzung und Beschreibung PDMS-Mikrogelpartikel modifizierter PAI Drahtlacke

Komponente	Zusammensetzung
PAI PDMS-Mikrogel GP 3	konventioneller PAI Drahtlack mit 20% PDMS-Mikrogelpartikel GP3
PAI PDMS-Mikrogel GP 4	konventioneller PAI Drahtlack mit 20% PDMS-Mikrogelpartikel GP4
PAI PDMS-Mikrogel GP 3-4	konventioneller PAI Drahtlack mit 20% PDMS-Mikrogelpartikel GP3-4 PDMS-Gehalt wird entsprechend angegeben (5%, 10%, 20%, 40%, 75%)
conv. selflub.	konventioneller Self-Lubricating PAI Topcoat (PAI-Drahtlack)
External wax lubricant	Kupferdraht mit PAI Topcoat und konventioneller Wachs-Nachbehandlung
"pure" PAI	Kupferdraht mit PAI Topcoat

In Abbildung 9.4 sind die Reibungsergebnisse für ausgewählte PDMS-Mikrogelpartikel Formulierungen dargestellt. Lackierung und Reibungstest erfolgten analog den PAI-PDMS Copolymer basierten Kupferdrahtlacken (Kapitel 10.2).

Der Self-Lubricating PAI Drahtlack mit der PDMS-Mikrogelpartikel Formulierung GP 3 erreicht bei einem Gelpartikel-Festkörperanteil von 40% die maximale Reibungsreduktion mit einem Reibungskoeffizienten von ca. 0,12. Der optimale Gelpartikel-Festkörperanteil ist damit deutlich höher als in Laborversuchen. Dies kann auf die geringere Schichtdicke in der Kupferdrahtlackierung zurückgeführt werden. Bei höheren Konzentrationen wird keine weitere Reibungsreduktion erreicht. Der Reibungskoeffizient steigt wieder leicht an.

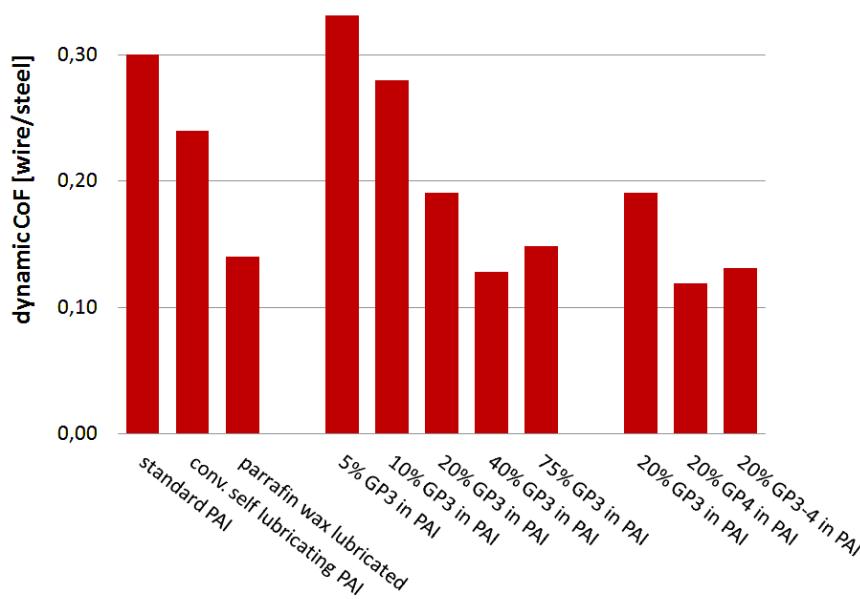


Abbildung 9.4 Reibungskoeffizienten PAI Beschichtung mit inkorporierten PDMS-Mikrogelpartikeln als Self-Lubricating Drahtlack im Vergleich zu konventionellen PAI Drahtlackierungen.

Die Reibungsreduktion PDMS-Mikrogelpartikel modifizierter PAI Drahtlacke erreicht das Reibungsniveau der Wachs-Nachbehandlung und unterbietet deutlich konventionelle Self-Lubricating PAI Drahtlacke. Die Eigenschaften des besten PAI-PDMS Copolymer Systems werden jedoch nicht erreicht.

Zusammenfassung Applikationstest am Kupferdraht

Die Reibungsreduktion der Copolymer-Formulierung PAI-PDMS-ESM 7 mit kombinierter Endgruppen- und Seitengruppenmodifikation unter Verwendung langkettiger PDMS-Präpolymere ist konventionellen Self-Lubricating Systemen überlegen, zudem sinkt der Reibungswiderstand unter das Niveau Wachs nachbehandelter Kupferdrähte. Dies ermöglicht einen Ersatz der Wachs-Nachbehandlung und senkt zusätzlich den Reibungskoeffizient um ca. 20%.

Die Reibungsreduktion mittels PDMS-Mikrogelpartikel modifizierter PAI Drahtlacke erreicht etwa das Reibungsniveau der Wachs Nachbehandlung. PDMS-Mikrogelpartikel stellen zudem eine besonders elegante Methode dar. Sie sind einfach mittels direkter Synthese in NMP darstellbar und weisen zudem deutlich niedrigere Rohstoffkosten aus als die entsprechenden PAI-PDMS Copolymere.

10 Zusammenfassung

Self-Lubricating PAI Drahtlacksysteme sind über PAI-PDMS-Blockcopolymere mit PDMS-Segmentlängen > 60 Si-Einheiten darstellbar. PDMS-Engruppen-Funktionalisierung und Seitengruppen-Funktionalisierung zeigen in Laborversuche sehr gute Reibungseigenschaften mit Reibungskoeffizienten $\leq 0,04$ für den Polymer/Polymer Kontakt und ca. 0,1 für die Polymer/Stahl Gleitreibung. In der technischen Kupferlackdrahtproduktion zeigen insbesondere eine Kombination aus Endgruppen und Seitengruppenfunktionalisierten PAI-PDMS Copolymeren mit bimodaler Segmentlängen-Verteilung (65 Si Einheiten und 125 Si Einheiten) gute Reibungseigenschaften mit Stahl/Draht Reibungskoeffizienten von ca. 0,10. Der Reibungskoeffizient liegt wesentlich niedriger als konventionelle Self-Lubricating PAI Drahtlacksysteme und ca. 20% niedriger als konventionell hergestellte Kupferdrähte mit Parrafinwachs-Nachbehandlung. Der gesenkte Reibungskoeffizient ermöglicht somit eine effizientere Verarbeitung des Kupferdrahtes in Wickelprozessen.

Die Oberflächen der entwickelten PAI-PDMS-Copolymer Beschichtungen zeigen eine spezifische Strukturierung mit PDMS-reichen Mikrophasenseparationen. Die Strukturierung ist abhängig von der Polymerstruktur, der PDMS-Segmentlänge und dem PDMS-Anteil im Blockcopolymeren. Diese Selbststrukturierung entsteht parallel mit der Reibungsreduktion der entsprechenden Copolymer basierten Beschichtungen.

Für PDMS-Segmentlängen > 60 findet ein starker Abfall des Reibungskoeffizienten für die Polymer/Polymer Gleitreibung statt. Dieses deutet auf eine Änderung des Reibungsregimes von einer Grenzschichtreibung dominierten zur hydrodynamischen oder elastohydrodynamischen Reibung hin. Begünstigt wird die Ausbildung der hydrodynamischen Reibung durch die Bildung der Mikrophasenseparationen an der Beschichtungsoberfläche. Diese erhöhen die Schmierschichtdicke über die lokale Rauigkeit der PAI Lackoberfläche und begünstigen somit die hydrodynamische Reibung. Zudem verhindert die kovalente Anbindung der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen den „squeeze out“ des Schmiermittels aus dem Mikrokontakt. Dieser Effekt begünstigt weiterhin die Ausbildung (elasto)hydrodynamische Reibung. Die Reibung des Polymer/Stahl Kontaktes wird hingegen durch Grenzschichtreibung bzw. Mischreibung dominiert.

Die Oberflächenstrukturierung der PAI-PDMS-Blockcopolymer Beschichtungen kann mit dem AFM charakterisiert werden. Aufgrund des viskosen „quasi“ flüssigen Charakters der Mikrophasenseparationen zeigen diese einen starken Materialkontrast im Phasenbild der klassischen Tapping-Mode AFM Analyse. Zudem kann mittels HarmoniX Mode das nanomechanische Eigenschaftsbild der strukturierten Oberflächen analysiert werden. Mikrophasenseparationen zeigen entsprechend sehr niedrige E-Moduli, niedrige Adhäsion und höhere Energiedissipation. Ein besonders interessanter Effekt ist die Normalkraft- und

Frequenz- abhängige Topographie der Mikrophasenseparationen im Rasterkraftmikroskop. Bei zunehmender Normalkraft und abnehmender Frequenz zeigt sich ein Wechsel zwischen dem Erscheinungsbild der Mikrophasenseparation als Erhebung bzw. als Vertiefung. Den Extremfall dieses Verhaltens stellt der Wechsel zwischen Contact Mode und Tapping Mode Analyse dar. Entsprechend erscheint in Contact Mode AFM-Analysen eine Krateroberfläche und in Tapping Mode Analysen ca. 5-250 nm hohe Erhebungen. Aufgrund dieser Eigenschaften können die PDMS-reichen Mikrophasenseparationen als „gebundene Flüssigkeit“ beschrieben werden.

Mit zunehmender Segmentlänge steigen der Durchmesser und die Höhe der Mikrophasenseparationen. Diese können im Durchmesser zwischen ca. 50 nm und bis zu 5 µm variieren und eine Höhe von ca. 5 bis 250 nm erreichen. Große Phasenseparationen werden wahrscheinlich über die Einlagerung von PAI-PDMS Copolymeren gebildet bzw. aus Multischichten der PAI-PDMS Copolymeren aufgebaut. Sehr kleine Phasenseparationen können theoretisch allein durch PDMS-Segmente der PAI-PDMS Copolymeren gebildet werden.

Der der Strukturierung zugrundeliegende Mechanismus ist wahrscheinlich eine einfache „Nucleation and Growth“ Variante während des Härtungsprozesses der entsprechenden Beschichtung. Die Anreicherung einzelner Mizellen der kolloidalen PAI-PDMS Copolymerlösung und die Orientierung der PDMS-Segmente des Copolymeren an die Oberfläche stellen den Startpunkt für die Bildung der PDMS-reichen Mikrophasenseparationen dar. Die Koagulation weiterer Copolymeren bzw. Mizellen mit diesen Startpunkten führen zum Wachstum der Mikrophasenseparationen an der Oberfläche. In der Matrix der Beschichtung findet ebenfalls eine Koagulation und Einlagerung der Copolymer-Mizellen statt. Ein erstarren der Beschichtung durch Verdampfen des Lösungsmittels und Imidisierung des PAI Basispolymeren führt zum physikalischen erstarren im Glaszustand (Anstieg der T_g auf 200° bis 300°C). Entsprechend „eingefrorene“ Mizellen sind in PAI-PDMS Copolymer basierten Beschichtungen mit zunehmendem PDMS-Anteil nachweisbar.

Gelingt es die Selbststrukturierung der PAI-PDMS Copolymeren auf alternative Polymere und Bindemittel Systeme zu übertragen stellt dies eine attraktive Technik zur chemischen- und physikalischen Strukturierung von Lackoberflächen dar. Dies kann insbesondere für „Easy to Clean“ oder Anti-Biofouling Anwendungen genutzt werden.

Als alternative Methode zur Reibungsreduktion wurden nicht wässrige PDMS-Mikrogelpartikel entwickelt. Diese können direkt in konventionelle PAI-Lacksysteme eingebracht werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine einfache Synthese zur Herstellung entsprechender PDMS-Mikrogelpartikel Dispersionen in NMP entwickelt. Diese erreichen eingesetzt in PAI Drahtlacken das Reibungsniveau der konventionellen Wachs-Nachbehandlung.

Abkürzungsverzeichnis

NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
NEP	N-Ethyl-2-Pyrrolidon
DMF	Dimethylformamid
DMAc	Dimethyl-Acetamid
PAI	Polyamidimid
PEI	Polyesterimid
PE	Polyester
PE-Wachs	Polyethylen Wachs
PTFE	Polytetrafluorethylene
PAI-Lacke	Polyamidimid basierter lösungsmittelhaltiger Lack
PA	Polyamid
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
Poly(MPC)	Polymer auf Methacrylatbasis mit Phosphorylcholin Seitengruppe
DHMA	Dihydroxypropyl-Methycylat
IPDI	Isophorondiisocyanat
TDI	Toluylendiisocyanant
MDI	4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan
TMA	Trimellitsäureanhydrid
MDA	4,4'-Diaminodiphenylmethan
PEG-MDI-PDMS	Polyethylenglycol-4,4'DiphenylMethanDiisocyanat-Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglycol
THEIC	Trishydroxyethylisocyanurat
HCl	Chlorwasserstoff
H ₂ O	Wasser
CO ₂	
I-I	Imid-Imid Verknüpfung
A-A	Amid-Amid Verknüpfung
A-I	Amid-Imid Verknüpfung
MoS ₂	Molybdänsulfid
N ₂	Stickstoff
C	Kohlenstoff
O	Sauerstoff
Si	Silicium
F _S	statische Reibungskraft
F _F	Reibungswiderstand
F _N ; N	Normalkraft
μ _s	kinetischer Reibungskoeffizient
μ _k	kinetischer Reibungskoeffizient

CoF	Reibungskoeffizient (Coefficient of Friction)
$\tan \theta$	Tangent (Winkel Delta)
σ_0	Eindruckhärte
A_{real}	reale Kontaktfläche
$\tau_c; \tau$	Scherfestigkeit
F_c	Scherfestigkeit
F_d	Kraft der Kontaktdeformation
A	Kontaktfläche
d	Scherspalte-Höhe
E; E-Modul	Young Modul; Elastizitätsmodul
N	Newton ($1\text{kg} \cdot \text{m/s}^2$)
R_1	Radius
$H_m; H_{sp}$	molekulare Kohäsionsenergie
η	Viskosität
η_0	0 Druck Viskosität
Re	Reynoldszahl
ρ	Dichte
v	Schergeschwindigkeit
E_a	effektive Aktivierungsenergie
k_B	Boltzmannkonstante
P	Druck
ω	Lenard-Jones Potential
MPa	Megapascal
GPa	Gigapascal
nm	Nanometer
kHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
SEM	Scanning Electron Microscopy
mbar	Milibar
GPC	Gelpermeationschromatographie
M_w	Gewichtsmittel
M_n	Zahlenmittel
M_z	Zentrifugalmittel
PDI	Polydispersitätsindex
ATR-IR	Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy
DSC	Differential Scanning Kalorimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
FIB	Focused Ion Beam
TgD	Tangent Delta Wert des Dielektrischen Verlustfaktors
T_G	Glasübergangstemperatur

Literatur

- [1] V.L. Popov, Kontaktmechanik und Reibung, Springer, Berlin (2009)
- [2] K. Holmberg, A. Mathews, Coatings Tribology-Second Edition, Elsevier, Amsterdam (2009).
- [3] T. J. Murray, Poly(amide-imides): Wire Enamels with Excellent Thermal and Chemical Properties, Macromolecular Materials and Engineering 293 (2008) 350-360.
- [4] H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, Physics and Chemistry of Interfaces, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [5] (a) F.P. Bowden, D. Tabor, Reibung und Schmierung fester Körper, Springer, Hamburg (1959).
(b) F.P. Bowden, D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids – Part I, Oxford UP, Oxford (1950) .
(c) F.P. Bowden, D. Tabor, The Friction and Lubrication of Solids – Part II, Oxford UP, Oxford (1964).
- [6] P.J. Blau, Friction Science and Technology, Dekker-Marcel Dekker Inc., New York (1996).
- [7] B.N.J. Persson, E. Tosatti, Physics of Sliding Friction, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996).
- [8] G.M. Bartnev, V.V. Lavrentev, Friction and Wear of Polymers, Elsevier, Amsterdam (1981).
- [9] R. Prehn, Tribologisch optimierte Hochleistungsverbundwerkstoffe für den Einsatz unter abrasiven Bedingungen, Dissertation, TU Kaiserslautern (2006).
- [10] S.K. Sinha, B.J. Briscoe, Polymer Tribology, Imperial College Press, London (2009).
- [11] I.V. Kragelskii, Friction and Wear, Pergamon Press, London (2009).
- [12] Y. Yamaguchi, Tribology of Plastic Materials, Elsevier, Amsterdam (1990).
- [13] O. Reynolds, Phil. Trans. Royal Society, London (1886).
- [14] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohono, Y. Tsujii, T. Fukuda, Macromolecules 31 (1998) 5834.
- [15] K. Matyjaszewski, Advances in Controlled/Living Polymersiation, ACS Symp. Ser. 854 (2003).
- [16] S.P. Ho, N. Nakabayashi, Y. Iwasaki, T. Boland, M. LaBerge, Biomaterials 24 (2003) 5121.
- [17] T.Mora, Y. Taakatori, K. Ishihara, T. Konno, Y. Takigawa, T. Matsushita, U. Chung, K. Nakamura, H. Kawaguchi, Nature Mat. 3 (2004) 829.
- [18] M. Kobayashi, A. Takahara, Chem. Let. 34 (2005) 1582.
- [19] M. Kobayashi, Y.Terayama, N. Hosaka, M. Kaido, A. Suzuki, N. Yamada, N. Torikai, K. Ishibara, A. Takahara, Soft Matter 3 (2007) 740.
- [20] K. Ishihara, T. Ueda, N. Nakabayashi, Polym. J. 22 (1990) 355.
- [21] P. Majumdar, D.C. Webster, Macromolecules 38 (2005) 5857.
- [22] S. Granick, S.K. Kumar, E.J. Amis, M. Antonietti, A.C. Balazs, A.K. Chakaraborty, G.S. Grest et.al., C. R. J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys, 41 (2003) 2755-2793.
- [23] H. Assender, V. Bliznyuk, K. Portyrakis, Science 297 (2002) 973-976.

-
- [24] J. Bielemann, *Additives for Coatings*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
 - [25] D.M. Yabra, S. Kill, K.D. Johansen, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 75.
 - [26] L. Omac, *Appl. Organomet. Chem.* 17 (2004) 81.
 - [27] P. Majumdar, D.C. Webster, *Polymer* 48 (2007) 7499-7509.
 - [28] D.C. Webster, R.J. Pieper, A. Ekin, US 2008/0213599 A1.
 - [29] D.C. Webster, P. Majumdar, WO 2006/086092 A2.
 - [30] D.C. Webster, R.J. Pieper, M.J. Narullah, WO 2010/042804 A2.
 - [31] P. Majumdar, D.C. Webster, *Macromolecules* 38 (2005) 5857-5859.
 - [32] H. Fang, S. Zhou, L. Wu, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2978-2983.
 - [33] US Patent 3,686,030 (22.07.1972)
 - [34] Hitachi Magnet Wire Selection and Use Directions of Magnet Wire, Hitachi Cable, Printed in Japan *10-9(ICC) (2011)
 - [35] US Patent 3,583,885 (08.06.1972)
 - [36] US Patent 3,681,282 (01.08.1972)
 - [37] US Patent 4,408,032
 - [38] DE Patent 2119765 (06.04.1971)
 - [39] DIN ISO 6691:2000 Thermoplastische Polymere für Gleitlagerwerkstoffe
 - [40] DIN ISO 7148-2 Prüfung von Polymeren für Gleitlagerwerkstoffe
 - [41] US Patent 3,681,282 (01.08.1972)
 - [42] WO 2005/042597 (12.05.2005) // PCT IEP 2004/052621 (22.10.2004)
 - [43] P.J. Blau, *Friction Science and Technology*, Dekker, New York (1996).
 - [44] P. Gheradi, R. Goetter, C. Jordan, K.W. Lienert, T. Murray, M. Winkeler, *Polymers for Electrical Insulation*, Süddeutsche Verlag onpact GmbH, München (2008).
 - [45] Schwering und Hasse Elektrodraht GmbH, *Die Lackdrahtfibel* (2007).
 - [46] P. Mühlenbrock, *Anwendungen von Lackdrähten*, Fachtagung Electrical Insulation Systems (2004).
 - [47] M. Glomp, *The new Impregnation Varnish Range of Beck Insulation GmbH*, Fachtagung Electrical Insulation Systems (2004).
 - [48] E. Moeller, *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften Anwendungen*, Hanser, München (2007).
 - [49] H.G. Elias, *Makromoleküle Band 3* (6. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim (2003).
 - [50] L. Bottenbruch, *Technische Thermoplaste Hochleistungs-Kunststoffe* (Kunststoffhandbuch 3/3), Hanser, München (1996).
 - [51] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, *Organic Coatings* 3rd Edt., Wiley-Interscience, New Jersey (2007).
 - [52] Beckert et.al., *Organikum* 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
 - [53] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie* 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
 - [54] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer, Berlin (2009).
 - [55] M. Nakano, T. Koyama, Hitachi Chemical Corp., US Patent 3,541,038 (1970).
 - [56] A. Anton, K.W. Lienert, G. Hegemann, *Macromol. Mater. Eng.*, 293 (2008) 331-339.

-
- [57] H. Yokelsen, J. Han, J. Felberg, Amoco Corp., US Patent 5,187,254 (1993).
 - [58] Dieckmann, Breest Ber. 39 1906 3052.
 - [59] Staudinger, Helv. Chim. Acta 5 1992 287.
 - [60] Naegli Tyabji, Helv Chim Acta 17 1934 931.
 - [61] P.A. Grieco, D.S. Clark, G.P. Whitters, J. Org. Chem. 44 (1979) 2945.
 - [62] Meyers, Journal of Polymer Science A-1 7 (1969) 2757.
 - [63] N. Sintès-Zydowicz, Q.T. Pham, Makromolekulare Chemie 194 (1993) 2295-2307.
 - [64] Carleton, Journal of Polymer Science 16 (1972) 2983.
 - [65] R. Pigeon, P. Allard, Angew. Makromol. Chemie 40/41 (1974) 139.
 - [66] J. Nieto, J. dela Campa, J. de Abajo, Makromolekulare Chemie 183 (1982) 557.
 - [67] J. dela Campa, J. de Abajo, J. Nieto, Makromolekulare Chemie 183 (1982) 571.
 - [68] N. Sintès-Zydowicz, Q.T. Pham, Makromolekulare Chemie 194 (1993) 2295.
 - [69] N. Sintès-Zydowicz, Q.T. Pham, Makromolekulare Chemie 197 (1990) 1217.
 - [70] J. Stephens, Standard Oil Corp., US Patent 4,048,144 (1977).
 - [71] Laszlo Endrey Andrew, DuPont, US Patent 3179630A (1962).
 - [72] Laszlo Endrey Andrew, DuPont, US Patent 3179631A (1962).
 - [73] Robert Hendrix William, DuPont, US Patent 3179632A (1965).
 - [74] Laszlo Endrey Andrew, Dupont, US Patent 3179633A (1962).
 - [75] N.D. Ghatge, D.K. Dandge, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 66 (1978) 970 67-73
 - [76] P.S. Carleton, W.J. Farrissey, J.S. Rose, Journal of Applied Polymer Science 16 (1972) 11 2983.
 - [77] G. Biondi, Macromol. Mater. Eng. 293 (2008) 361-372.
 - [78] A. Anton, K.W. Lienert, G. Hegemann, Macromol. Mater. Eng., 293 (2008) 331-339.
 - [79] Veeco Instruments Inc., Dimension Icon Manual-B (2008).
 - [80] W.R. Bowen, N. Hilal, Atomic Force Microscopy in Progress, Elsevier Ltd. 1. Auflage (2009).
 - [81](a) B.B. Pittenger, N. Erina, C. Su, Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM, Veeco Instruments Inc. (2010).
 - [81](b) A Practical Guided SPM Scanning Probe Microscopy, Veeco Instruments Inc. (2005).
 - [82] Harmonix™ Nanoscale Material Property Mapping, Veeco Instruments Inc. (2008).
 - [83] 004-1024, HarmoniX User Guide, Veeco Instruments Inc. (2008).
 - [84] 004-1036, PeakForce QNM User Guide, Bruker Corporation (2009).
 - [85] B077 Rev. A2, Dimension FastScan Brochure, Bruker Corporation (2011).
 - [86] Application Note#133 Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology, Bruker Corporation (2011).
 - [87] J. Ackermann, Handbuch für die Rasterelektronenmikroskopie SUPRA(VP) und ULTRA (2004).
 - [88] DIN EN ISO 8295, Bestimmung des Reibungskoeffizienten (Stichwort: Haftriebung, Gleitreibung).
 - [89] D.O. Hummel, F. Scholl, Atlas of Polymer Plastic Analysis, VCH Publisher, New York (1988).

-
- [90] Z. Xie, B. Dao, J. Hodgkin, M. Hoang, A. Hill, S. Gray, *Journal of Polymer Research* 18/5 (2011) 965-973.
 - [91] A. Jonquieres, A. Vicherat, P. Lochon, *Journal of Polymer Part A: Polymer Chemistry* Vol. 37 15 (2000) 2873-2889.
 - [92] Günter Stevens, Prof. Dr. Heinz Herlinger, Altana Electrical Insulation GmbH, DE 10303635 A1 2003.30.01
 - [93] M. M. Harwardt, Dissertation RWTH Aachen 2007 (http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2007/2015/pdf/Harwardt_Marc.pdf 25.06.2012).
 - [94] Rolf Prehn, Dissertation Tribologisch optimierte polymere Hochleistungswerkstoffe für den Einsatz unter abrasiven Bedingungen, TU Kaiserslautern (25.10.2006).
 - [95] Ehrenstein G.W., *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser 2. Auflage.
 - [96] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Band 119, Springer Berlin Heidelberg (1997).
 - [97] Ian Macmillan Ward J. S., *An Introduction to Mechanical Properties of solid Polymers*, John Wiley and Sons, 2. Auflage (2004).
 - [98] Stephen M. HSU, Presentation: „Surface Texturing: Principles and Design”, NPL, Nov. 6.(2006).
 - [99] Bildmaterial, Schwering und Hasse Elektrodraht GmbH.
 - [100] G. Reiter, *J. Adhesion*, Vol. 57 (1996) 55-64.
 - [101] A. Casoli, M. Brendle, J. Schultz, P. Auroy, G. Reiter, *Tribology Letters* 8 (2000) 249-253.
 - [102] T. Tada, D. Kaneko, J. P. Gong, T. Kaneko, Y. Osada, *Tribology Letters* Vol. 17 (2004) No. 3 505-511.
 - [103] S. Bistiac, A. Galliano, *Tribology Letters* Vol. 18 (2005) No. 1 21-25.
 - [104] J.-F. Joanny, *Langmuir* 8 (1992) 989-995.
 - [105] S. Hirtz, A. Subbotin, C. Frank, G. Hadzioannou, *Macromolecules* 29 (1996) 3970-3974.
 - [106] S&H Elektrodraht GmbH
 - [107] Werbeimage: MAG Enameling Machines.
 - [108] J. Ressel, W. Bremser, J. Reicher, A. Brinkmann, V. Stenzel, WO 002012020068 A2 (2010).
 - [109] J. Ressel, W. Bremser, J. Reicher, DE 102010039169 A1 (2010).
 - [110] J. Ressel, W. Bremser, J. Reicher, WO 002012020067 A1, (2011).
 - [111] J. Ressel, W. Bremser, J. Reicher, DE 102010039168 A1, (2010).